

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Mexicali, B. C., a lunes, 13 de enero de 2014



INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

"DETERMINACION DE CONTAMINANTES EN SOLUCION INDUSTRIAL POR VOLTAMETRÍA DE ALTA RESOLUCION"

TÉSIS PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO EN INGENIERIA

PRESENTA:

**Pablo Alberto
Romero Medina**

**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Roumen Zlatev**



Contenido

<i>Índice de Figuras</i>	5
<i>Índice de Tablas</i>	6
Resumen	7
INTRODUCCIÓN	9
Planteamiento del problema	10
Justificación	11
Objetivo general	15
Objetivos específicos	15
Hipótesis	16
MARCO TEÓRICO	17
Níquel y sus propiedades	18
Zinc y sus propiedades	18
Cobre y sus propiedades	19
Niquelado electrolítico	19
Aplicaciones Industriales	20
Baños de níquel en solución de tipo Watt	21
Técnicas analíticas	24
Técnicas Analíticas más aplicadas en la industria (ventajas y desventajas)	25
<i>Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)</i>	25
<i>La Atomización por llama</i>	26
<i>La Atomización electrotérmica</i>	27
<i>Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP)</i>	28
<i>Espectroscopia Óptica Molecular UV/VIS</i>	29

<i>Cromatografía</i>	30
Técnicas Electroanalíticas	31
<i>Potenciometría</i>	31
<i>Conductometría</i>	31
<i>Electrogravimetría</i>	32
<i>Culombimetría</i>	32
<i>Voltametría</i>	32
Técnicas Voltamétricas	33
<i>Voltametría Lineal y Cíclica</i>	34
<i>Voltametría Normal de Pulso</i>	35
<i>Voltametría Diferencial de Pulso</i>	35
<i>Voltametría de Onda Cuadrada</i>	35
Bases teóricas del tratamiento de la muestra del electrolito de tipo Watt	37
<i>Formación de Complejo hidroxil</i>	37
PARTE EXPERIMENTAL	40
MATERIALES Y METODOS	41
Equipos	41
Reactivos	41
Métodos aplicados para el tratamiento de la muestra	41
Aplicación del método de Voltametría Diferencial de Pulsos para la evaluación de las concentraciones	43
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
Estudio experimental de la formación de los complejos de Zinc (Zn^{2+}) con ligando Hidróxido (OH^-)	46
Determinación de la diferencia de potencial de los picos de los iones de níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) en el electrolito Watt artificial usado como electrolito soporte.	50
Determinación de la diferencia de potenciales de los picos de los iones de níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) en electrolito soporte de hidróxido de sodio (NaOH)	51

Comportamiento electroquímico de los iones de níquel (Ni^{2+}) en medio alcalino. Caso de búfer de amonio con $\text{pH} = 10$	52
Comportamiento electroquímico de los iones de zinc (Ni^{2+}) en medio alcalino concentrado.	53
Estudio de la influencia de la absorción de los iones zinc (Zn^{2+}) por el hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) precipitado.	56
Determinación de Cobre (Cu^{2+})	58
CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	63
BIBLIOGRAFÍA	64
REFERENCIAS	64

Índice de Figuras

Figura 1. Sulfato de níquel (NiSO_4) contaminada con zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}).	41
Figura 2. Sulfato de níquel (NiSO_4) e Hidróxido de sodio (NaOH).	41
Figura 3. Sulfato de níquel (NiSO_4) con exceso de Hidróxido de sodio (NaOH).	41
Figura 4. Níquel precipitado (Ni^{2+}) y complejo de zinc (Zn^{2+}) vuelve a la solución.	41
Figura 5. Método de adición estándar para calcular la concentración de zinc.	42
Figura 6. El pico del ion libre zinc (Zn^{2+}) (1 ppm) en 0.01M KCl; $E_p = -0.95 \text{ V}$	46
Figura 7. Aparece de nuevo un pico después de la adición de XXX de KOH a la solución de zinc (Zn^{2+}) (1 ppm).	47
Figura 8. Voltamograma de 1 ppm de solución de zinc (Zn^{2+}) y KOH en diferentes concentraciones: curva b (0.02M), curva c (0.04M), curva d (0.06M), curva e (0.08M).	48
Figura 9. Voltamograma de 1 ppm de solución de zinc (Zn^{2+}) y KOH en diferentes concentraciones: curva a (0.02M), curva b (1.0 M), curva c (1.2M), curva d (1.4 M), curva e (1.6 M), curva f (1.8 M).	48
Figura 10. Voltamograma de los dos iones de níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}).	49
Figura 11. Comparación de los potenciales: zinc (Zn^{2+}), níquel (Ni^{2+}) y hierro (Fe^{2+}).	50
Figura 12. Voltamograma registrada por el método de voltametría diferencial de pulsos (DPV) en buffer de amonio (NH_3) con $\text{pH} = 10$.	51
Figura 13. Voltamograma del electrolito tipo Watt después de agregar hidróxido de sodio (NaOH). Debido a la precipitación el pico de níquel (Ni^{2+}) desaparece.	52
Figura 14. Voltamograma de electrolito tipo Watt conteniendo 1 ppm y 2 ppm de zinc (Zn^{2+}) y 225 g/L de níquel (Ni^{2+}) en electrolito soporte de hidróxido de sodio (NaOH). En estas condiciones no aparece el pico de níquel (Ni^{2+}).	53
Figura 15. En ausencia de exceso de iones hidróxido (OH^-), el precipitado del hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) vuelve en la solución.	54
Figura 16. Los picos de 1 ppm de zinc (Zn^{2+}) correspondientes a la ausencia de precipitación de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) curva azul y en presencia de precipitado de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) curva roja.	57
Figura 17. El porcentaje de disminución del pico de zinc (Zn^{2+}) en función de su concentración, guardando la constante de concentración del níquel (Ni^{2+}), igual a la concentración según la composición del electrolito de Watt.	58
Figura 18. Voltamograma de cobre (Cu^{2+}) registradas en la solución real de Watt como electrolito soporte.	59
Figura 19. Curva de calibración del cobre (Cu^{2+}); electrolito soporte (electrolito de tipo Watt).	60

Índice de Tablas

Tabla 1. Componentes de baño tipo Watts.	21
Tabla 2. Ventajas y desventajas de las técnicas analíticas.	35
Tabla 3. Las formas dominantes de zinc (Zn^{2+}) en función del pH.	37

Resumen

El niquelado por deposición electrolítico es un proceso comúnmente usado en la industria de los metales el cual brinda protección anticorrosiva y brillo al metal. Actualmente el níquel es un metal altamente cotizado en este proceso por su característica no toxica a diferencia del cromo, material usado con anterioridad para el mismo proceso resultando ser altamente toxico. Para garantizar la calidad del recubrimiento de níquel es necesario mantener bajas las concentraciones de las impurezas en el electrolito de níquel lo cual requiere la medición de sus concentraciones en tiempo real. Para la determinación de impurezas en el electrolito de níquel es necesario realizar análisis químicos en laboratorios los cuales resultan largos y costosos. La aplicación de un procedimiento de determinación de impurezas en tiempo real y de bajo costo es de gran interés en la industria metal-mecánica.

En el presente trabajo se describe un método Voltamétrico de alta resolución para la medición en tiempo real de trazas de zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) en una solución acida de alta concentración de níquel conocida como electrolito de Watt.

El método para la medición del zinc (Zn^{2+}) está basado empleando sus propiedades para formar el complejo hidroxil soluble con la adición de hidróxido de sodio (NaOH) en exceso, mientras todos los otros iones se precipitan en dichas condiciones. El método para la medición de cobre (Cu^{2+}) está basado en una solución buffer de amonio que forma un complejo con los metales cobre (Cu^{2+}), níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}), teniendo una diferencia considerable de los potenciales de reducción se prevé la interferencia en la determinación.

Se lograron encontrar las condiciones óptimas para la aplicación de cada método así como se construyeron las curvas de calibración. Dando como resultado, la determinación de las trazas de los contaminantes de zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) en electrolito de Watt de manera: rápida, en tiempo real, simple, precisa y de bajo costo.

INTRODUCCIÓN

Planteamiento del problema

En el proceso de fabricación de piezas de latón se contempla los baños de níquel (Ni^{2+}) (Watt, Li Chao-Qun), estos son empleados industrialmente para el recubrimiento por deposición electrolítica, la cual tiene propiedades anticorrosivas y decorativas para la protección de metales y aleaciones que puedan sufrir corrosión.

Esta etapa involucra el sumergir la pieza de latón en un electrolito de tipo Watt (Watt, Li Chao-Qun), el cual contiene una solución ácida de alta concentración de níquel (Ni^{2+}). Sin embargo, el pH muy bajo de este electrolito provoca disolución de la aleación y el baño de (Ni^{2+}) se contamina con cobre (Cu^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) los cuales se incluyen en el recubrimiento de (Ni^{2+}). La inclusión de otros metales en el recubrimiento que provienen de las impurezas del baño de níquel (Ni^{2+}) degradan las propiedades decorativas y anticorrosivas del recubrimiento de níquel (Ni^{2+}).

Di Bari (Di Bari) señaló que el cobre, zinc, cadmio y el plomo afectan las áreas de baja densidad de corriente, produciendo brumos y depósitos oscuros-a-negros. Manchas de metales que tienen potenciales muy negativos sirven como zonas anódicas bajando fuertemente las propiedades anticorrosivas del recubrimiento de níquel (Ni^{2+}).

En el caso específico del recubrimiento de níquel (Ni^{2+}) en detalles de latón por electrolisis utilizando el electrolito de Watt de bajo pH provoca disoluciones espontáneas de los detalles comenzando en el momento de la inmersión y terminando con la formación de la primer monocapa de níquel (Ni^{2+}) la cual cubre toda su superficie. De esta manera, el baño de níquel (Ni^{2+}) acumula zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) durante el tiempo de inmersión, resultando en que el zinc (Zn^{2+}) y el cobre (Cu^{2+}) tengan una co-deposición

junto con el níquel (Ni^{2+}). Además de la degradación de las propiedades decorativas, las manchas de zinc (Zn^{2+}) sirven como zonas anódicas en el proceso de corrosión ya que el potencial del zinc (Zn^{2+}/Zn) es muy negativo.

La prevención de la co-deposición de zinc (Zn^{2+}) junto con el níquel (Ni^{2+}) requiere mantenimiento de baja concentración de (Zn^{2+}) en el baño de níquel (Ni^{2+}) utilizando un reemplazo parcial periódico de un electrolito libre de impurezas. Para este propósito un simple y rápido método analítico en tiempo real es requerido para la medición de las concentraciones de zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) permitiendo que las concentraciones de zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) se mantengan por debajo de los límites de 20 y 30 ppm respectivamente.

Justificación

Actualmente para la determinación directa de los niveles de concentración de ppm de impurezas del zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) en la solución ácida de níquel (Ni^{2+}) no es posible mediante la aplicación de cualquiera de los métodos analíticos aplicados a la industria como la Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) o la Espectrometría de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP), esto, es a causa de la gran concentración de níquel (Ni^{2+}) de aproximadamente 300g/L [Watt, LI Chao-Qun, YY]. La determinación directa causa falla nebulizadora debido a la cristalización de sulfato de níquel (NiSO_4) y el cloruro de níquel (NiCl) provocada por la alta temperatura aplicada para la atomización o ionización de la muestra.

Debido a esto la aplicación de los métodos analíticos espectrométricos mencionados requieren: un tratamiento previo de la muestra

(frecuentemente es usada la extracción), personal químico altamente capacitado, análisis costoso y tiempo largos.

Para la extracción de los contaminantes se utiliza una formación de complejos y su disolución con solventes orgánicos específicos para poder separar la fase orgánica y la fase acuosa. La elección del agente complejante específico con respecto de los contaminantes, es un trabajo difícil y ocupa personal altamente capacitado. El objetivo del tratamiento es encontrar un agente complejante específico, que forme complejo solamente con los contaminantes y que sea indiferente con respecto al níquel (Ni^{2+}).

Después se elige el solvente orgánico específico para el complejo formado, se separa la fase orgánica de la fase acuosa, se evapora el solvente orgánico y por último se sustituye en una fase acuosa para poder aplicar alguno de los métodos espectrométricos ya mencionados.

Por lo tanto, los procedimientos de pre-tratamiento preliminar de la muestra como: la extracción, precipitación selectiva, etc., tienen que ser aplicados para separar el analito de la concentración matriz antes de la aplicación de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) o la cuantificación en Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP).

Las desventajas de los procedimientos de pre-tratamiento son: hacen que la determinación espectrométrica de impurezas sea larga, menos precisa por la pérdida de material durante el tratamiento debido a la formación de complejos, disoluciones o separaciones incompletas siendo estas inaplicables para el control de la concentración automática en tiempo real.

Una técnica analítica la cual no ocupa tratamiento previo de la muestra y se puede aplicar de manera directa es la voltametría. La voltametría, incluyendo la polarografía (la voltametría aplicada con electrodo de mercurio) es de los pocos métodos analíticos que permitan la determinación simultánea y

directa de trazas de especies incluyendo matrices altamente concentradas sin tratamiento previo de la muestra. Además, las técnicas voltamétricas tienen ventajas adicionales como: uso de equipos pequeños y de bajo costo, tiempos cortos, bajo costo de análisis, alta sensibilidad y resolución de las determinaciones. Estas características hacen de la voltametría el mejor método instrumental para la determinación automática de contaminantes en soluciones industriales, tecnológicas y residuales sin la aplicación de pre-tratamientos químicos en las muestras.

Sin embargo, las determinaciones simultáneas por voltametría en muestras acuosas que contienen parejas de especies con potenciales de semiondas ($E_{1/2}$) muy cercanos, por ejemplo: As (III) y Pb (II); In (III) y Cd (II); Pb (II) y Tl (I); Zn (II) y Ni (II) etc., son complicados así como las determinaciones simultáneas de especies con altas concentraciones. En estos casos ocurre un traslape de los picos en los voltamperogramas que complica la medición exacta de sus alturas y por lo tanto, la evaluación precisa de las concentraciones sigue siendo no satisfactoria, incluso aplicando las técnicas voltamétricas más avanzadas como la Voltametría Diferencial de Pulsos (DPP) [16-19] o la Voltametría de Onda Cuadrada (SWP) [20 - 26].

Una manera simple y eficiente que proporciona una separación de las especies sin pre-tratamiento químico de la muestra es la aplicación de algunas de las técnicas voltamétricas de segundo orden [27], como: la Polarografía de Radio-Frecuencia (RFP) [27-30], la Polarografía Diferencial de Rectificación Farádaica (DFRP) [31] y la Polarografía AC de la Segunda Armónica (SHACP) [32-34] las cuales son basados sobre el efecto de la rectificación farádaica [35-38].

La resolución más alta de estas técnicas proviene de la forma del voltamperograma registrado, que corresponde a la derivada del segundo orden de la onda voltamétrica para cada una de las especies determinadas: un pico

catódico angosto, seguido inmediatamente por un pico anódico angosto. En el caso de traslape se pueden utilizar los picos situados en ambos lados de la línea de cero para la determinación de cada una de las especies como se ilustra en la Figura 4B donde el In (III) se determina por su pico anódico mientras el Cd (II) se determina por su pico catódico, ambas restantes después el traslape.

Características como: sensibilidad no satisfactoria en la técnica SHACP, frecuencias muy altas en la técnica RFP [39, 40], reacciones electroquímicas que llegan a ser irreversibles, equipo complicado y costoso requerido para las técnicas de segundo orden no permitieron su aplicación amplia en la práctica analítica.

A pesar que las técnicas voltamétricas de segundo orden la superan con respecto a la resolución, la voltametría diferencial de pulso (DPV) la técnica del primer orden recibió una aplicación muy amplia debido a su alta sensibilidad lograda con equipos simples y de bajo costo.

La determinación voltamétrica directa de trazas de zinc (Zn^{2+}) en el baño de níquel (Ni), es imposible debido a la presencia de la gran concentración de níquel (Ni^{2+}) ya que el pico de zinc (Zn^{2+}) se traslapa por el enorme pico de níquel (Ni^{2+}) en cualquiera de los electrolitos de soporte conocidos y es por eso que un procedimiento de pre-tratamiento de muestra es requerida.

Por ejemplo, el procedimiento desarrollado por Metrohm [Metrohm VA Application Note No. V-26] para la determinación voltamétrica de zinc (Zn^{2+}) en baño de níquel (Ni^{2+}) consiste en las siguientes operaciones: una cantidad definida de baño de níquel (Ni^{2+}) es mezclado con una cantidad de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) la cual es equivalente al contenido de níquel (Ni^{2+}). El valor del pH es ajustado a 10.3 con amoníaco (NH_3) al 10%. Iones de calcio (Ca^{2+}) son añadidos en vez de la adición estándar. En el primer

paso el calcio (Ca^{2+}) reemplaza al zinc (Zn^{2+}) en el complejo de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el pico de zinc (Zn^{2+}) crece. Más adición conduce a la sustitución de níquel (Ni^{2+}) por calcio (Ca^{2+}) en el complejo de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). El crecimiento del pico de níquel (Ni^{2+}) indica que todo el zinc (Zn^{2+}) ha sido liberado y que la determinación normal del zinc (Zn^{2+}) puede iniciar.

El desarrollo de un método: simple, sensible, rápido, sencillo, preciso y de bajo costo, basado en la aplicación de la Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) capaz de ser aplicado para la determinación automática en tiempo real de zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) en baños de recubrimiento de níquel (Ni^{2+}) y sus caracterizaciones analíticas son el propósito del presente trabajo.

Objetivo general

Desarrollar un método analítico simple y rápido basado en la aplicación de la Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) capaz de ser usado en la determinación automática en tiempo real de Zinc (Zn^{2+}) y Cobre (Cu^{2+}) en una solución ácida de alta concentración de níquel (Ni^{2+}) electrolito de Watt.

Objetivos específicos

- Desarrollar un método simple y rápido de tratamiento previo de la muestra de una solución ácida de alta concentración de níquel (Ni^{2+}) - electrolito de Watt, capaz de ser ejecutado de manera automática, para la determinación de trazas de (Zn^{2+}) con la aplicación de la Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV).

- Determinar la sensibilidad y las condiciones óptimas para la medición del zinc (Zn^{2+}) y el cobre (Cu^{2+}) por Voltametría Diferencial de Pulsos en una solución acida de alta concentración de níquel (Ni^{2+}) conocido como electrolito de Watt.

Hipótesis

La medición de la concentración del zinc (Zn^{2+}) por Voltametría Diferencial de Pulsos en presencia de una solución acida de alta concentración de níquel (Ni^{2+}) [electrolito de Watt], requiere de la eliminación de la interferencia del níquel (Ni^{2+}). Los potenciales de reducción electroquímico de los dos iones son muy cercanos causando traslape en sus picos lo cual no permite la medición de su altura y tampoco la medida de sus concentraciones.

La separación de los dos iones se puede lograr utilizando la propiedad del zinc (Zn^{2+}) de formar complejos solubles en presencia de exceso de grupo hidroxil (OH^-), mientras el níquel (Ni^{2+}) se precipita en dichas condiciones.

La medición de la concentración del cobre (Cu^{2+}) por voltametría diferencial de pulsos en presencia de una alta concentración de níquel (Ni^{2+}), se puede hacer de manera directa debido a la diferencia que existe entre los potenciales de los picos en los dos iones.

MARCO TEÓRICO

Níquel y sus propiedades

El níquel es un elemento natural muy abundante. El níquel puro es un metal duro, blanco-plateado que puede combinarse con otros metales, tales como el hierro, cobre, cromo y cinc para formar aleaciones. Estas aleaciones se usan para fabricar monedas, joyas, y artículos tales como válvulas e intercambiadores de calor. La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable.

El níquel puede combinarse con otros elementos, como por ejemplo cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos compuestos de níquel se disuelven fácilmente en agua y son de color verde. Los compuestos de níquel se usan en niquelado, para colorear cerámicas, para fabricar baterías y como catalizadores, que son sustancias que aceleran las reacciones químicas.

Zinc y sus propiedades

El zinc es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. Se encuentra en el aire, el suelo y el agua, y está presente en todos los alimentos. El zinc puro es un metal brillante blanco-azulado.

El zinc tiene muchos usos comerciales como revestimiento para prevenir corrosión, en compartimientos de baterías secas y, mezclado con otros metales, para fabricar aleaciones como el latón y bronce.

El zinc se combina con otros elementos para formar compuestos de zinc. Los compuestos de zinc son ampliamente usados en la industria para fabricar pinturas, caucho, tinturas, preservativos para maderas y ungüentos.

Cobre y sus propiedades

El cobre es un metal que se encuentra naturalmente en el ambiente en rocas, en el suelo, el agua y el aire.

El cobre se usa para fabricar muchos productos diferentes, como por ejemplo, alambres, cañerías y láminas de metal. El cobre también se combina con otros metales para fabricar cañerías y grifos de latón y bronce.

Niquelado electrolítico

El niquelado electrolítico es un proceso que consiste en la deposición por vía electrolítica del metal níquel sobre una superficie previamente acondicionada que puede ser acero, cobre y latón. Con un espesor variable según las necesidades, tiene como objetivo mejorar las propiedades técnicas y decorativas del material base.

Las principales ventajas para realizar deposición electrolítica de níquel sobre piezas son:

- Protección contra la corrosión: incrementa la resistencia a la corrosión del material base como capa intermedia o final.
- Mejora de las cualidades técnicas: aumenta la conductividad eléctrica, dureza y resistencia a la abrasión.
- Recubrimiento altamente decorativo: Proporciona un aspecto de gran brillo, nivelación y ductilidad.

Hay varios tipos de niquelado: Niquelado mate, Niquelado brillante y Niquelado químico. El niquelado mate se realiza para dar capas gruesas de níquel sobre hierro, cobre, latón y otros metales (el aluminio es un

caso aparte) es un baño muy concentrado que permite trabajar con corrientes de 8 a 20 amperios por decímetro cuadrado, con el cual se consiguen gruesas capas de níquel en tiempos razonables.

Los componentes que se utilizan en el niquelado electrolítico son: Sulfato de níquel, cloruro de níquel, ácido bórico y humectante.

El niquelado brillante se realiza con un baño de composición idéntica al anterior al que se le añade un abrillantador que puede ser sacarina por ejemplo. Para obtener la calidad espejo la placa base tiene que estar pulida con esa calidad. La temperatura óptima de trabajo está entre 40 y 50 °C, pero se puede trabajar bien a la temperatura ambiente.

En los baños de niquelado electrolítico se emplea un ánodo de níquel que se va disolviendo conforme se va depositando níquel en el cátodo. Por esto la concentración de sales en el baño en teoría no debe variar y esos baños pueden estar mucho tiempo en activo sin necesidad de añadirles sales. El níquel químico es un proceso adecuado para muchos sectores (industria química, farmacéutica, impresión gráfica, aeroespacial, automoción, moldeados y matrizados, etc...) ya que deposita una capa muy uniforme aún en partes interiores de la pieza (ángulos, agujeros, etc.).

Aplicaciones Industriales

El níquel se encuentra principalmente en el acero inoxidable y en los aceros termo-resistentes en aplicaciones, tales como la fabricación de productos de consumo y de productos industriales, entre ellos, lavaplatos, baterías de cocina y artefactos de uso doméstico.

El níquel está presente en más de 300.000 productos destinados al consumo, al uso industrial y militar, al transporte, a la industria aeroespacial y marítima y a la arquitectura. Su resistencia a la corrosión y su alta resistencia al calor y al frío hacen del níquel un material particularmente adaptable a la tecnología de hoy.

Baños de níquel en solución de tipo Watt

Los componentes básicos de los baños tipo "Watts" son el sulfato de níquel, el cloruro de níquel y el ácido bórico. El sulfato de níquel es la fuente de iones más importante en una formulación de este tipo, y su concentración limita la densidad de corriente del baño.

En general, aumentando la cantidad de sulfato, se incrementará la densidad de corriente, y debido a ello, se obtendrán mayores velocidades de depósito. El cloruro de níquel, incrementa la corrosión anódica (disolución del ánodo para formar iones níquel) y la conductividad del electrolito. Al incrementar la conducción de la solución, se puede reducir el voltaje para lograr la misma densidad de corriente. El ácido bórico ayuda a producir depósitos más blancos, lisos y dúctiles.

Para un correcto funcionamiento, se recomienda aplicar agitación catódica, de la solución, o bien ambas simultáneamente. Para obtener uniformidad en los depósitos, es necesario adicionar agentes humectantes aniónicos o también llamados antipicaduras (anti-pitting).

Las picaduras son producidas por las burbujas de hidrógeno que quedan adheridas superficialmente al cátodo durante la deposición. Un agente humectante muy utilizado es el lauril sulfato sódico.

Las variables a controlar en un baño de níquel son: la temperatura, el pH y la agitación. Generalmente al incrementar la temperatura, dentro del rango de trabajo, permite incrementar las densidades de corriente de operación, con menor voltaje entre electrodos. Esto resulta en una menor dureza del depósito y una mayor ductilidad. La baja del pH, también permite incrementar la densidad de corriente, pero baja la eficiencia catódica.

Baños de Níquel al Cloruro: Los únicos componentes de esta solución son el cloruro de níquel y el ácido bórico. Los depósitos son de grano fino, duros, con cuerpo, pero menos dúctiles y con más tensiones internas que los baños del tipo "Watts".

Baños de Níquel Brillante: Este tipo de soluciones contienen por lo menos dos clases de agentes de adición, los cuales se complementan entre sí para la obtención de depósitos electrolíticos de muy alto brillo. Ellos son adicionados sobre una formulación típica. Por lo general, la solución adoptada es del tipo "Watts".

La primera clase de aditivos actúan sobre el depósito inicial de níquel, consiguiendo un buen brillo que con el transcurso del tiempo, se pierde paulatinamente al incrementarse el espesor la película electrodepositada. Dentro de esta clase de aditivos se incluyen los compuestos como el ácido benzol disulfónico y trisulfónico, el ácido naftalen trisulfónico y los bencenos sulfonados. Estos compuestos intervienen en la reacción controlando la estructura y el régimen de deposición. Además, son reducidos electrolíticamente en el cátodo, incorporándose al depósito como azufre en forma de sulfitos. El contenido típico de azufre en un depósito de níquel brillante es de 0,06 a 0,10%

La segunda clase de agentes de adición son los denominados "niveladores", ya que ellos actúan produciendo una superficie de depósito de

mayor lisura a medida que el espesor se incrementa. Estos tipos de aditivos están exentos de azufre y generalmente son compuestos orgánicos solubles.

La acción de estos en la electrólisis produce residuos carbonosos que son codepositados junto con el níquel. Ejemplos típicos de este tipo de agentes niveladores son el formaldehído, la cumarina, el hidrocianoetileno y el butinediol.

La combinación de las dos clases de aditivos orgánicos descriptos hace posible la obtención de depósitos brillantes y con un gran poder de nivelación en una amplia gama de espesores de recubrimientos.

Los baños Watt de níquel pueden depositar tanto níquel brillante como semi-brillante. El níquel brillante se utiliza normalmente para fines decorativos y de protección contra la corrosión. Los recubrimientos semi-brillantes se utilizan para el níquel ingeniería

Baño de tipo Watts		
Componentes y Datos	Rango	Óptimo
Sulfato de Níquel	225 a 375 gr/L	330 gr/L
Cloruro de Níquel	30 a 60 gr/L	45 gr/L
Ácido Bórico	30 a 40 gr/L	37 gr/L
PH	1,5 a 4,5	3,0 a 4,0
Temperatura	45 a 65°C	60°C
Densidad de Corriente	2,5-10Amp/dm ²	5,0 A/dm ²

Tabla 1. Componentes de baño tipo Watts.

El sulfato de níquel es el principal proveedor de metal, el cloruro de níquel mejora el proceso debido al contenido de cloruro de la disolución anódica. El ácido bórico actúa como sustancia tampón el cual mantiene el pH dentro un rango.

Técnicas analíticas

En los últimos años se han producido diversos instrumentos sensibles que han incrementado considerablemente la capacidad del ingeniero para cuantificar y controlar los materiales contaminantes, cuya complejidad va en aumento. Los métodos instrumentales de análisis tienen aplicación en el monitoreo de rutina de la calidad del aire, calidad del agua superficial y subterránea, la contaminación del suelo, como también durante el proceso de tratamiento de agua y agua residual.

Estos métodos han permitido que las mediciones analíticas se realicen inmediatamente en la fuente, y que el registro se practique a una distancia del sitio donde se realiza la medición. Además, han permitido ampliar considerablemente la variedad de las sustancias químicas orgánicas e inorgánicas que se pueden controlar, las concentraciones que se pueden detectar y cuantificar. En la actualidad se usan rutinariamente varios métodos instrumentales para investigar la magnitud de la contaminación y para controlar la efectividad del tratamiento.

Casi cualquier propiedad física de un elemento o compuesto puede servir como base para una medición instrumental. La capacidad de una solución coloreada para absorber luz, de una solución para transmitir corriente o de un gas para conducir calor puede ser la base de un método analítico para medir la cantidad de un material y para detectar su presencia.

La química analítica estudia el conjunto de principios, leyes y términos cuya finalidad es la determinación de la composición química de una muestra natural o artificial. Este conjunto de leyes y términos utilizados para dicho fin, constituyen el análisis químico.

El análisis cualitativo determina qué tipo de elementos o grupos químicos se encuentran en la muestra analítica. El análisis cuantitativo se refiere a la determinación de las cantidades de los mismos en la muestra. Son las técnicas de la química analítica, aquellos procedimientos que permiten conseguir los fines de determinación e identificación.

Técnicas Analíticas más aplicadas en la industria (ventajas y desventajas)

Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

La Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) es un método para análisis elemental, especialmente para muestras en disolución. Es muy sensible, puede detectar elementos en el rango de unas pocas ppm (atomización por llama) o en el rango de unas pocas ppb (atomización electrotérmica), no siendo importante en la mayoría de los casos en qué forma molecular se encuentre el metal puesto que mide la concentración total, en todas las formas moleculares de la muestra. La técnica en sí es muy selectiva; de hecho, el análisis del metal se puede llevar a cabo en presencia de otros muchos elementos sin, normalmente, tener que separar el elemento analizado de los otros de la muestra, con la ventaja que esto supone pues simplifica el proceso, ahorra tiempo y evita errores.

Desde el punto de vista instrumental, la espectrofotometría de absorción atómica ha contado con los primeros instrumentos comerciales modernos para el análisis de trazas de elementos. Posteriormente, instrumentaciones para otros métodos, como la Fluorescencia de rayos X y la Espectrometría de I.C.P., han sido también bastante difundidos. De todas formas todavía la espectrofotometría de absorción atómica en todas sus variantes (llama, electrotérmico, generación de hidruros y zeeman) sigue siendo un método comúnmente utilizado.

En estos métodos la preparación de las muestras es uno de los factores críticos que determinan la calidad del resultado de los análisis: cualquier error en la preparación, se reflejará en los resultados. Por este motivo, la mayoría de las muestras no pueden ser analizadas tal y como se obtuvieron y necesitan algún tratamiento previo al análisis propiamente dicho. Incluso si la muestra original está en fase líquida, con frecuencia es necesario un pre-tratamiento, como dilución, pre-concentración, extracción. El pre-tratamiento de muestras puede incluir el uso de resinas quelantes y/o extracción, con objeto de obviar elementos que puedan interferir o para separar los elementos buscados. De otra parte, debe indicarse que el sistema de atomización es clave en aspectos de interés analítico tan relevantes como la sensibilidad, límite de detección, precisión y exactitud de las determinaciones.

La Atomización por llama

Es uno de los métodos de atomización usados en los análisis por absorción atómica. Para cada elemento hay varios rangos óptimos de trabajo a diferentes longitudes de onda.

La Atomización electrotérmica

Se utiliza en numerosas variantes, entre las cuales hay que destacar: Horno de grafito, Tubo de carbono, Atomización en tubo de grafito. La función de ambas atomizaciones (por llama y electrotérmica) es la generación de átomos de analito libres y en condiciones para ser excitados a la longitud de onda determinada.

La Atomización por llama es simple, reproducible y se obtienen buenos resultados, pero tiene una limitación: la sensibilidad. Para un gran número de elementos, las técnicas de horno son más sensibles que las de llama y permite determinar concentraciones cientos de veces más pequeñas que aquellas que son posibles determinar por llama, aunque el análisis es mucho más largo.

Contrariamente a los espectrómetros de emisión o espectrómetros ICP, que pueden leer señales de muchos elementos simultáneamente, los espectrómetros de absorción atómica son secuenciales, midiendo cada elemento a un tiempo. Este sistema secuencial hace los análisis mucho más largos en tiempo, factor que debe ser tenido en cuenta en cuanto al rendimiento o costo por elemento calculado.

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la absorción de luz por parte de átomos en forma gaseosa, de ese modo se puede medir su concentración, lo cual representa una diferencia en cuanto a la espectroscopia UV-VIS que trabaja en fase líquida o sólida. Mediante esta técnica se puede conocer la concentración de analito conociendo la absorbancia de la muestra, pero no permite conocer estructuras ya que las rompe. Sin embargo la preparación de la muestra o la no-uniformidad de ésta pueden dar valores

cambiantes lo cual nos obliga a interpolar el valor de absorbancia en una curva de calibración.

Los instrumentos de medida son complejos se necesita una fuente de luz, láseres con la intensidad necesaria para generar la excitación atómica y en consecuencia el cambio hacia un orbital molecular de mayor energía. Las muestras se encuentran en estado líquido o sólido y en esta técnica la muestra debe encontrarse en un estado gaseoso. Para su conversión se usa un atomizador.

Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP)

Los métodos atómicos de emisión se basan en la medida de la radiación emitida de una muestra, previamente excitados.

La determinación espectroscópica de especies atómicas sólo se puede llevar a cabo dentro de un medio gaseoso, en el cual los átomos individuales están separados unos de otros, por lo que el primer paso en todos los procedimientos espectroscópicos es la atomización, un proceso en el cual los átomos de la muestra son excitados a estados electrónicos superiores.

En la espectroscopia de emisión atómica una parte de la muestra se vaporiza y se excita térmicamente hasta alcanzar la emisión atómica. La rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas ultravioleta y visibles que son útiles para el análisis de los elementos.

La espectroscopia atómica se emplea en la determinación cualitativa y cuantitativa de muchos elementos. La longitud de onda a la que se

efectúa la medición de intensidad, identifica al elemento, mientras que la intensidad de la radiación emitida cuantifica su concentración.

La anchura de las líneas de emisión atómica aumenta con el incremento de la temperatura; las líneas son más anchas cuando los átomos están más calientes y más estrechas cuando los átomos están más fríos. La razón de este aumento es que los átomos se mueven más rápidamente a temperaturas mayores.

Espectroscopia Óptica Molecular UV/VIS

Cuando una molécula absorbe energía radiante en la región visible o ultravioleta, la valencia o los enlaces electrónicos en la molécula se elevan a órbitas de más alta energía. Algunos cambios moleculares menores también tienen lugar, pero son usualmente enmascarados por la excitación electrónica mencionada. El resultado es que por lo general se observan bandas de absorción moderadamente amplias tanto en la región visible como en la ultravioleta. Existen muchos instrumentos para realizar mediciones en ambas regiones.

La región ultravioleta es de aplicación general más limitada, aunque es particularmente apropiada para la medición selectiva de concentraciones bajas de compuestos orgánicos.

La espectroscopia UV/vis sirve, sobre todo en forma de fotometría, para hacer determinaciones cuantitativas de los componentes de los alimentos y sus aditivos. Es de utilidad para determinar el color extraído de un alimento, para determinar la concentración de compuestos orgánicos tales como la cafeína, la vitamina A, y el ácido benzoico, los cuales tienen grupos cromóforos que absorben fuertemente la luz UV

Cromatografía

La cromatografía es un método de separación de diferentes componentes de una muestra, este método logra la separación de los mismos a través del paso de una muestra por una fase estacionaria con la ayuda de la fase móvil, cada componente de la muestra tiene propiedades particulares que permitirá su interacción en forma diferente entre la fase estacionaria y móvil, de esta forma cada componente se retrasa en forma particular y si el caudal, las características de la fase estacionaria y móvil y la longitud de la columna son las adecuadas se lograra la separación completa de todos los componentes de la muestra.

El objetivo principal de un estudio cromatográfico es lograr la separación de todos los componentes en una muestra, para ello es necesario jugar con una serie de factores cromatográficos, es por ello que es necesario conocer como están relacionados los diferentes factores experimentales con las ecuaciones cromatográficas.

Según como se coloque en contacto la fase móvil y estacionaria: Cromatografía en columna y cromatografía plana. Según el tipo de fase móvil utilizada: Cromatografía gaseosa, cromatografía líquida y cromatografía de fluidos súper críticos.

Es la representación gráfica de la señal en función del tiempo una vez que la muestra es inyectada a un sistema cromatográfico. Para obtener este cromatograma a la salida de la columna se coloca un sistema de detección y registro, que permite responder a una propiedad de la solución que contiene el analito o del propio analito en función del tiempo.

Técnicas Electroanalíticas

La química electroanalítica abarca un grupo de métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas de una solución analítica cuando forma parte de una celda electroquímica.

Las técnicas electroanalíticas son capaces de proporcionar límites de detección bajos y una abundante información sobre las características que describen los sistemas susceptibles de ser tratados con la electroquímica. Entre esta información está la estequiometría y la velocidad de transferencia de carga interfacial, la velocidad de transferencia de masa, la extensión de la adsorción o quimiosorción y las constantes de velocidad y de equilibrio de reacciones químicas.

Potenciometría

Técnica que mide el potencial de un sistema electroquímico en equilibrio para determinar la actividad de algunas sustancias de la disolución, sin paso de corriente apreciable.

Conductometría

Método que se utiliza para medir la conductividad de una disolución iónica o salina y se realiza por medio del movimiento de estos en la disolución.

Electrogravimetría

El objetivo es la determinación de la cantidad de analito presente mediante su conversión electrolítica en un producto que se deposita y se pesa en uno de los electrodos.

Culombimetría

La cantidad de analito se determina midiendo la cantidad de carga eléctrica necesaria para convertir totalmente el producto.

Voltametría

Este método se basa en la medida de la corriente en función del potencial aplicado a un electrodo pequeño sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva en condiciones de polarización.

La voltametría comprende un grupo técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica.

El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso

fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura. Históricamente, la voltametría se desarrolló del descubrimiento de la polarografía por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovský en 1922. Más adelante Matherson y Nichols desarrollaron los métodos de barrido rápido de potencial, técnicas (voltametría de barrido lineal y cíclica) que fueron descritas teóricamente por Randles y Sevcik; este avance constituye un paso importante en la evolución de estos métodos electroanalíticos. Actualmente se han desarrollado numerosas técnicas voltamétricas de alta sensibilidad, que tiene cada día mayor campo de aplicación en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

La voltametría abarca un grupo de métodos electro analíticos en los que la información sobre el analito se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador, o de trabajo. Generalmente, con el objeto de aumentar la polarización, los electrodos de trabajo son microelectrodos.

La voltametría se basa en la medida de la intensidad de corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización total de concentración.

Técnicas Voltamétricas

La Polarografía es una técnica de análisis electroquímico que permite estudiar fenómenos físico-químicos. Puede analizar trazas de elementos metálicos en el orden de 1 a 0.1 ppm.

Los métodos polarográficos modificados brindan mayor sensibilidad, con gran exactitud en mediciones de discriminación de elementos químicos, como en especificación de concentración. Es una técnica que en complemento con otras técnicas de análisis es una herramienta valiosa. Se emplea en problemas Físico-Químicos, como electrólisis, análisis químico elemental, potenciales de ionización, cinética de reacciones electródicas, cálculo del coeficiente de transferencia electródica, reversibilidad e irreversibilidad de procesos, cinética de las reacciones químicas, reconocimiento de componentes químicos de sustancias acuosas, naturaleza de iones complejos, fenómenos de adsorción en el electrodo, entre otros.

La Polarografía es una subclase de voltametría donde el electrodo de trabajo es un electrodo de gota de mercurio (DME), útil por su amplio rango catódico y su superficie renovable. Fue inventado por Jaroslav Heyrovský. La polarografía es una medida voltamétrica cuya respuesta está determinada por el transporte combinado de masa difusión/convección. La polarografía es un tipo específico de medida que cae en la categoría general de voltametría de barrido lineal, donde el potencial de electrodo se encuentra alterado en forma lineal desde el potencial inicial hasta el potencial final. Como método de barrido lineal controlado por el transporte de masa por difusión/convección, la respuesta corriente vs. Potencial de un experimento polarográfico tiene la típica forma sigmoidal. Lo que hace a la polarografía diferente de otras medidas de voltametría lineal de barrido es que polarografía hace uso de electrodo de gota de mercurio (DME).

Voltametría Lineal y Cíclica

La variación de corriente en un electrodo estacionario pequeño colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de

potencial de forma triangular. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de inversión.

Voltametría Normal de Pulso

La corriente resultante de una serie de pulsos de potencial cada vez mayor se compara con la corriente en una constante de referencia de tensión.

Voltametría Diferencial de Pulso

Serie de pulsos de voltaje normal superpuesta en el barrido de potencial lineal o escalones. La corriente se mide inmediatamente antes de cada cambio potencial, y la diferencia actual se representa como una función del potencial. Mediante el muestreo de la corriente justo antes de que el potencial sea cambiado, el efecto de la corriente de carga se puede reducir.

Voltametría de Onda Cuadrada

Se puede considerarse un tipo especial de voltametría diferencial de impulsos en que se gasta el mismo tiempo el potencial de la línea de base en rampa y el potencial de las superpuestas de impulsos.

Técnica Analítica	Ventaja	Desventaja
1. Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)	Alta sensibilidad (mismo rango voltamétrico).	Método costoso, ocupa personal especializado, equipo costoso.
2. Espectrometría de Emisión Atómica (AES)	Puede medir varios componentes.	Consume gas inerte, equipo caro, personal especializado, no puede medir concentraciones bajas en presencia de componentes de concentraciones altas por que se daña los nebulizadores.
3. Espectroscopia Óptica (UV/VIS)	Medición sencilla, equipo es accesible y económico.	No tiene suficiente sensibilidad, requiere personal especializado, no tiene resolución.
4. Cromatografía	Buena sensibilidad, buena resolución.	Equipo costoso, consumibles costosos, requiere personal especializado, tiempo de análisis largos (horas).
5. Voltametría	Buena sensibilidad, buena resolución, puede medir varios componentes	No tiene ninguna.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de las técnicas analíticas

Bases teóricas del tratamiento de la muestra del electrolito de tipo Watt

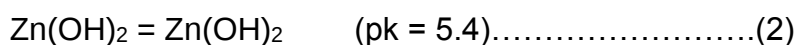
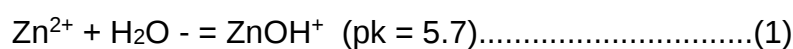
Formación de Complejo hidroxil

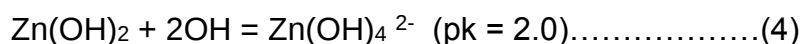
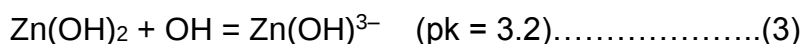
Un simple y rápido método para la separación de zinc (Zn^{2+}) y níquel (Ni^{2+}) en la celda voltamétrica fue encontrado empleando las propiedades del zinc (Zn^{2+}) para formar el complejo hidroxil en presencia de exceso de hidróxido (OH^-). Ya que el valor producto de solubilidad de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ es menor 6.10^{-16} el níquel (Ni^{2+}) se mantendrá precipitado en estas condiciones. Así la aplicación de hidróxido de sodio (NaOH) como un electrolito de soporte puede resolver el problema de que el pico de zinc (Zn^{2+}) y níquel (Ni^{2+}) se traslape.

El simple procedimiento analítico relacionado en este enfoque permite la determinación automática en-línea de zinc (Zn^{2+}) en recubrimiento por baño de níquel (Ni^{2+}) ya que la dispersión en la solución de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en su fase solida precipitada no afecta la cuantificación voltamétrica de zinc (Zn^{2+}), además de la absorción de zinc (Zn^{2+}) resultado de la alta precipitación en la superficie. La influencia del efecto de absorción en la determinación voltamétrica de zinc (Zn^{2+}) fue detalladamente estudiada y evaluada abajo.

El mecanismo de la formación de los complejos hidroxil (zincatos) es bien descrita por Charlot de la siguiente manera:

El zinc (Zn^{2+}) participa en varios equilibrios en presencia de los iones (OH^-):





Y por cada rango de pH, existen formas dominantes como la presentada en la tabla 1 relacionada a la ecuación 5 [Charlot]:

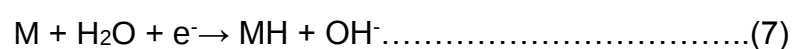
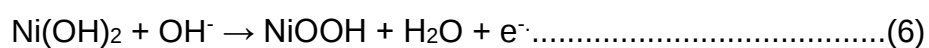
$$C_{\text{Zn}} = 10^{11} [\text{H}^+]^2 + 10^{5.3} [\text{H}^+] + 10^{-5.5} + 10^{-17.2} / [\text{H}^+] + 10^{-30} / [\text{H}^+] \dots\dots\dots(5)$$

Tabla 3. Las formas dominantes de zinc (Zn^{2+}) en función del pH [Charlot].

Forma dominante del Zinc	Rango pH	Rango de lg C_{Zn}
Zn^{2+}	4 - 6	-1 a 2.5
ZnOH^+	6 - 10	-5 a -1
Zn(OH)_3^-	10 -12	-5 a -4.5
Zn(OH)_4^{2-}	12 - 14	-5 a -1

La consideración de Charlot conduce a la conclusión de que los iones precipitados de zinc (Zn^{2+}) existentes en diferentes formas de precipitación vuelven a la solución en presencia de suficiente exceso de iones hidróxido (OH^-). Tomando en cuenta el producto de solubilidad del hidróxido de níquel (II) (Ni(OH)_2) el cual es tan bajo como $6 \cdot 10^{-16}$, uno puede concluir que un exceso grande de hidróxido (OH^-) hace que la concentración de iones de níquel (Ni^{2+}) sea insignificante debido a que la precipitación completa de níquel (Ni^{2+}) como hidróxido de níquel (II) (Ni(OH)_2). El hidróxido de níquel (II) (Ni(OH)_2) existe en formas polimorfas α y β , las cuales ya son muy bien caracterizadas. El primero consiste en capas de hidróxido de níquel (II) (Ni(OH)_2) con aniones intercalados o moléculas de agua ocupando el espacio entre las capas. Mientras que la forma β es una estructura hexagonal compactada de iones de níquel (Ni^{2+}) e hidróxido (OH^-), sin otros iones

intercalados. En medio acuoso la polimorfa α decae a la forma β por la disolución y recristalización. El hidróxido de níquel (II) (Ni(OH)_2) puede experimentar fácilmente la oxidación a oxihidroxido de níquel (NiOOH), en combinación con una reacción reducción, frecuente a la de un metal hidruro (reacción 1 y 2)



Independiente de estas metamorfosis la concentración de níquel (Ni^{2+}) siempre se mantiene baja con suficiente exceso de hidróxido (OH^-).

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES Y METODOS

Equipos

Se empleó un analizador polarográfico (Modelo Hach - Radiometer POL 150) adecuadamente modificado, controlado por una computadora corriendo software TM5.V2. El analizador polarografico fue combinado con un electrodo de tipo SMDE/HMDE, (modelo EG&G PAR 303A) empleando una celda de vidrio de 10 ml equipada con un agitador magnético (modelo 305 EG&G PAR), un electrodo de referencia (Ag/AgCl/3M KCl) y un electrodo auxiliar de alambre de plata (Pt) fue usado en todos los experimentos.

Reactivos

Todos los reactivos incluida la solución estándar de plomo (Pb^{2+}) o como el arsénico (As^{3+}) (1000 mg/l) fueron de grado de pureza analítico adquirido en Merck. La concentración más baja usada para adición estándar o curvas de calibración fue preparada directamente en la celda electroquímica usando pipetas automáticas de bajo volumen (μ l).

Agua desionizada producida en una instalación de osmosis inversa, adquirida en Millipore fue empleada para la preparación de todas la soluciones experimentales. El electrolito de soporte para todos los experimentos fue el HCl (1 mol/l) y gas argón (Ar) fue usado para la desoxigenación de soluciones.

Métodos aplicados para el tratamiento de la muestra

La solución a ser cuantificada fue tratada de la siguiente manera:

A 1 ml de baño de níquel de Watt, conteniendo aproximadamente 300 g/L de níquel (Ni^{2+}), fueron añadidos 4 mL de 0.5 M/L (NaOH)

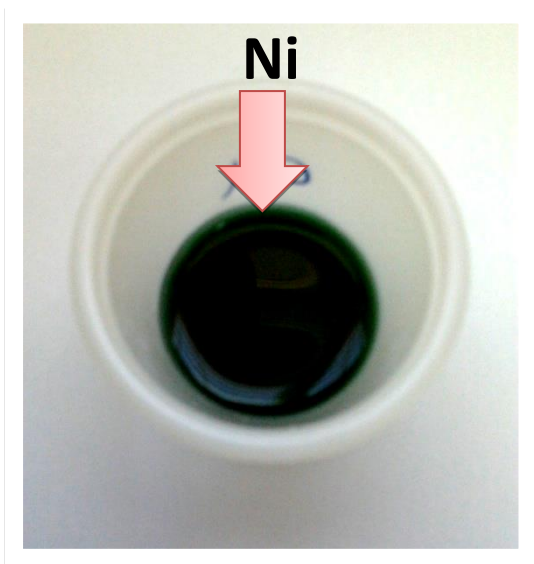


Figura 1. Sulfato de níquel (NiSO_4) contaminada con zinc (Zn^{2+}) y cobre (Cu^{2+}).

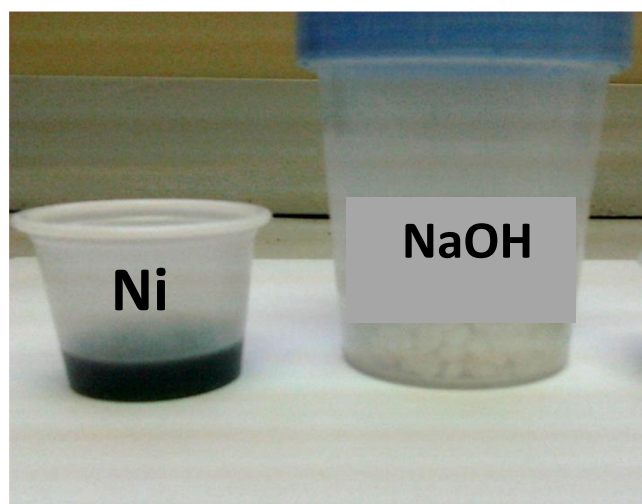


Figura 2. Sulfato de níquel (NiSO_4) e Hidróxido de sodio (NaOH).

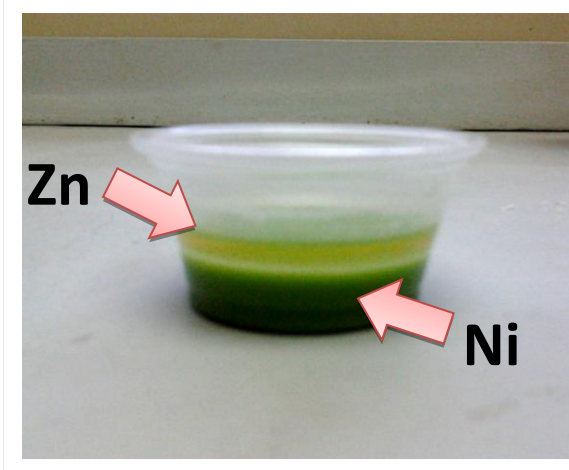


Figura 3. Sulfato de níquel (NiSO_4) con exceso de Hidróxido de sodio (NaOH).

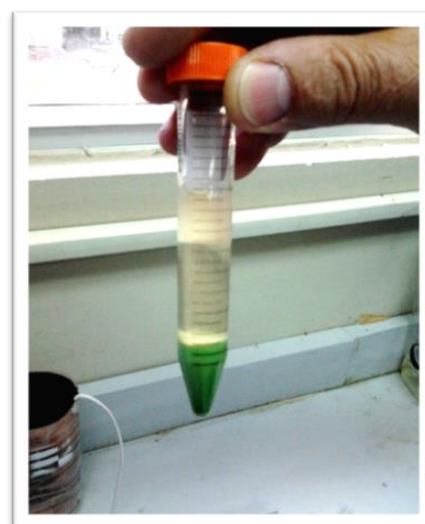


Figura 4. Níquel precipitado (Ni^{2+}) y complejo de zinc (Zn^{2+}) vuelve a la solución.

Al agregar hidróxido de sodio al electrolito de Watt, el zinc se precipita formando hidróxido, pero, al agregar hidróxido de sodio en exceso, el hidróxido de zinc ya formado se disuelve en el exceso del hidróxido de sodio y regresa

en forma de complejo soluble, mientras el níquel se queda precipitado y no interfiere en la determinación del zinc (Zn^{2+}) por Voltametría. (Figuras 3, 4, 5 y 6)

Aplicación del método de Voltametría Diferencial de Pulsos para la evaluación de las concentraciones

La solución fue desoxigenada durante 4 minutos con nitrógeno (N_2), antes de cada determinación, un tiempo de purga de medio minuto fue aplicado a las mediciones repetitivas. El paso de barrido fue $5 \text{ mV} / 200 \text{ ms}$ y la amplitud del pulso fue de -50 mV . Todos los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente.

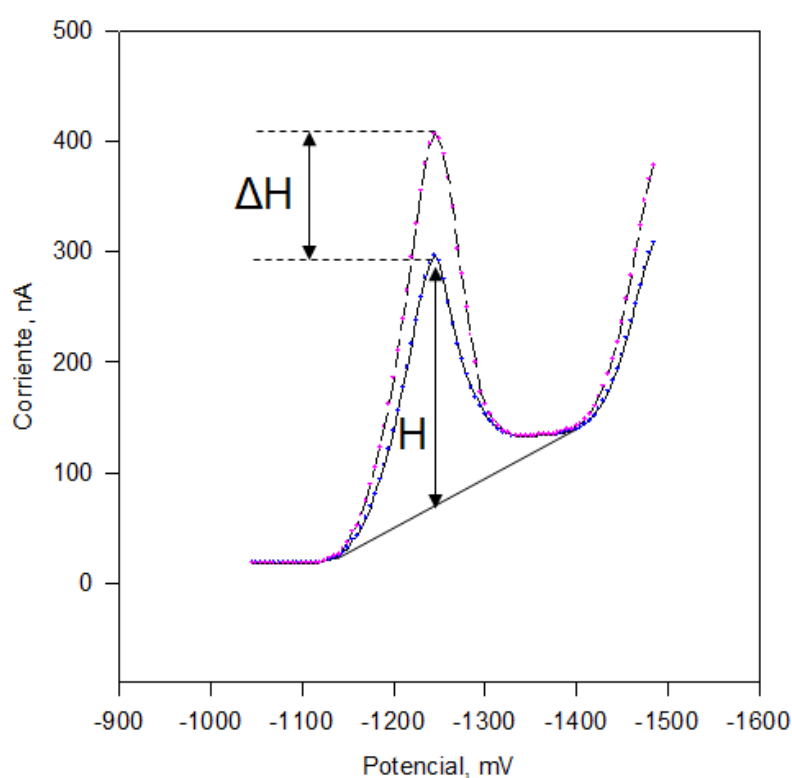


Figura 5. Método de adición estándar para calcular la concentración de zinc (Zn^{2+}) en la solución.

La concentración del Zn^{2+} fue determinada por el método de la adición estándar, ilustrada en la Figura 2, de la manera siguiente: se registró el pico de zinc (Zn^{2+}) y se midió su altura (H), se agregó un volumen determinado de solución patrón de zinc (Zn^{2+}) con concentración conocida (Cstd) y se midió el cambio de la altura de pico (ΔH) y se calculó el cambio de la concentración ΔC_{std} . Después se calculó la concentración desconocida (C) aplicando la ecuación siguiente:

$$C = (H / \Delta H) \Delta C_{\text{std}}$$

$$\Delta H = 1000\text{ppm} (10000\mu\text{l}/30\mu\text{l}) = 3\text{ppm}$$

$$H = 2.1\text{ppm} \times 3\text{ppm} = 6.3\text{ppm}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio experimental de la formación de los complejos de Zinc (Zn^{2+}) con ligando Hidróxido (OH^-)

Se sabe que cuando los iones de un metal son atrapados en un complejo formado, el potencial de la reducción de dicho ion se desplaza al lado más negativo con respecto del potencial de la de reducción del mismo ion en estado libre. Prácticamente, ocurre una desviación del pico de reducción del ion del complejo formado en el lado negativo, ya que la energía que se utiliza es suficiente para que ocurra una reducción electroquímica del ion, pero, no para romper el complejo formado.

La adición de una cantidad pequeña de un ligando a la solución que contiene un ion libre resulta un atrape de una parte de los iones libres y la aparición de otro pico en el voltamograma situado en el potencial más negativo con respecto al pico original. En el caso del complejo formado con el hidróxido (OH^-) y el zinc (Zn^{2+}), el efecto es ilustrado en las Figuras 1 y 2.

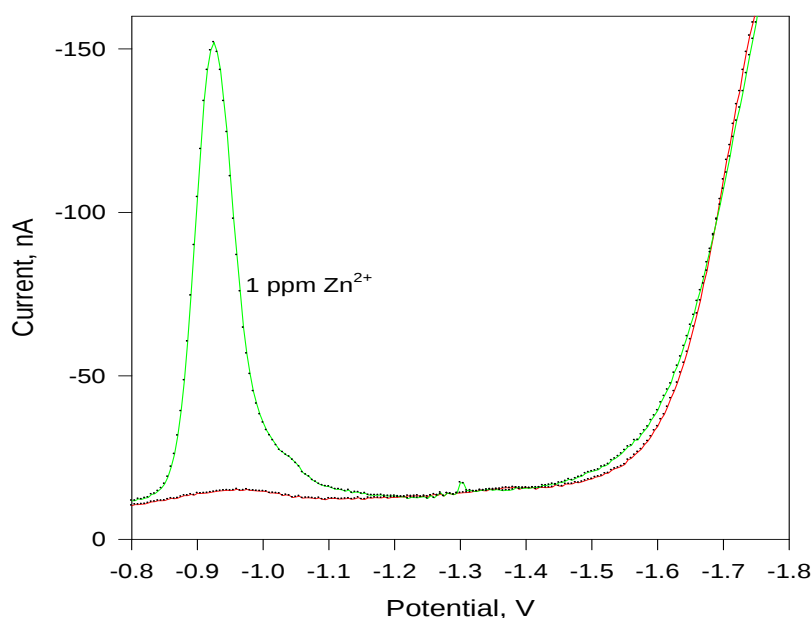


Figura 6. El pico del ion libre zinc (Zn^{2+}) (1 ppm) en 0.01M KCl; $E_p = -0.95$ V.

El pico que corresponde a los iones de zinc (Zn^{2+}) en concentración de 1 ppm situado a - 0.95 V casi desaparece debido a la precipitación de iones de zinc (Zn^{2+}). La cantidad del ligando hidróxido (OH^-) agregado no es en exceso con respecto a la cantidad de los iones zinc (Zn^{2+}) para la formación del complejo, después de la precipitación completa, la formación de complejo es nada más particular, que explica la pequeña altura del nuevo pico situado en - 1.25 V.

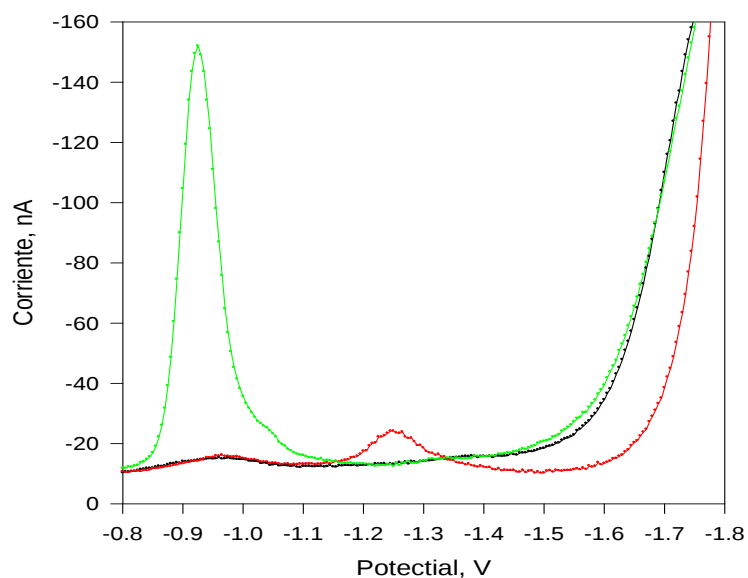


Figura 7. Aparece de nuevo un pico después de la adición de XXX de KOH a la solución de zinc (Zn^{2+}) (1 ppm).

Con el aumento de la cantidad del ligando de iones hidróxido (OH^-), aparece un segundo pico que corresponde al complejo del zinc (Zn^{2+}), el cual aumenta como es demostrado en la Figura 3 donde se aplican concentraciones pequeñas del ligando, mientras en Figura 4 se aplican concentraciones altas del ligando.

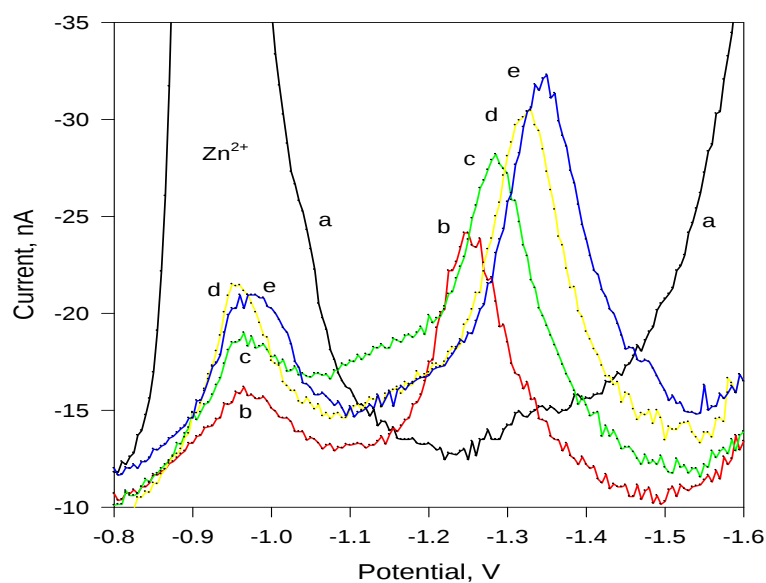


Figura 8. Voltamograma de 1 ppm de solución de zinc (Zn^{2+}) y KOH en diferentes concentraciones: curva b (0.02M), curva c (0.04M), curva d (0.06M), curva e (0.08M).

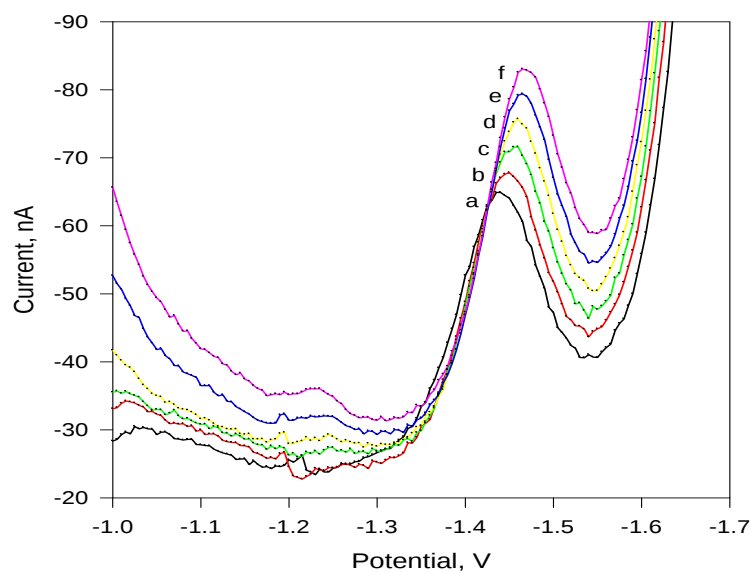


Figura 9. Voltamograma de 1 ppm de solución de zinc (Zn^{2+}) y KOH en diferentes concentraciones: curva a (0.02M), curva b (1.0 M), curva c (1.2M), curva d (1.4 M), curva e (1.6 M), curva f (1.8 M).

La desviación del potencial del pico de zinc (Zn^{2+}) como función de la concentración del ligando agregado permite calcular la constante de estabilidad del dicho complejo.

Determinación de la diferencia de potencial de los picos de los iones de níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) en el electrolito Watt artificial usado como electrolito soporte.

Fue registrado el voltamograma por el método voltamétrico diferencial de pulsos (DPV) de los dos iones de níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) en electrolito de tipo Watt, pero con concentraciones de los dos iones del mismo orden para que no aparezcan traslape de los picos y la curva esta mostrada en la Figura 11.

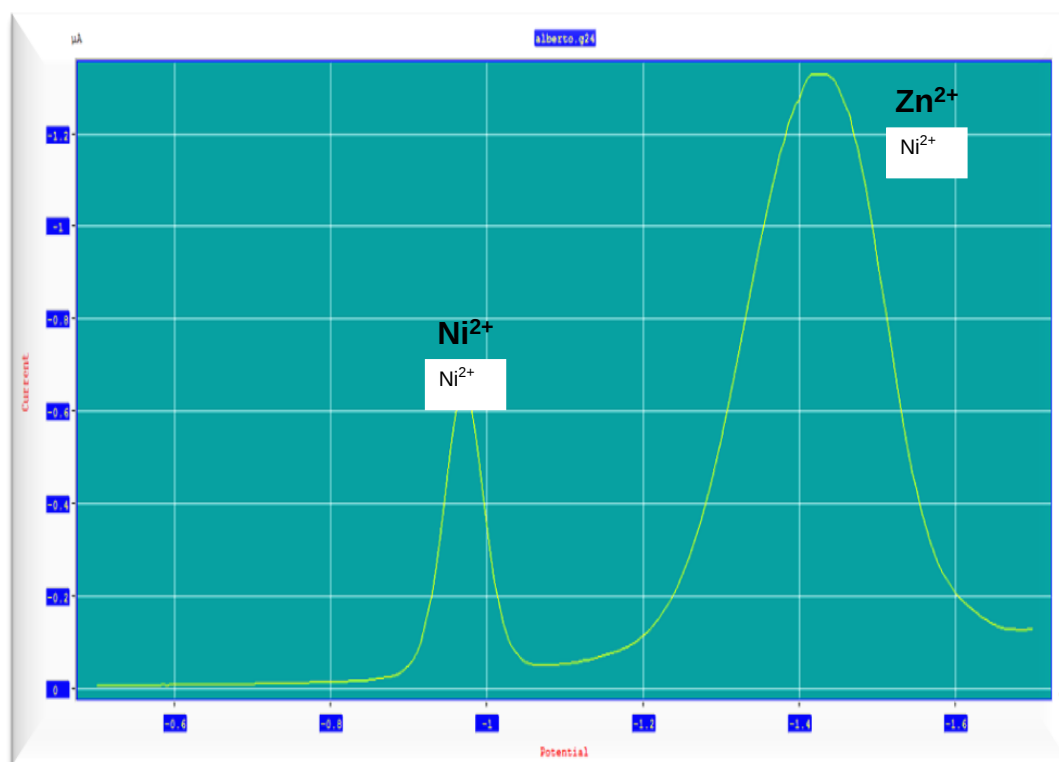


Figura 10. Voltamograma de los dos iones de níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}).

Determinación de la diferencia de potenciales de los picos de los iones de níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) en electrolito soporte de hidróxido de sodio (NaOH)

Fue preparado una solución de 0.05 M se NaOH que contiene 10 ppm de Ni^{2+} , Fe^{2+} y Zn^{2+} y se registraron sus picos aplicando la Voltametría diferencial de pulsos. En éstas condiciones los picos de Ni^{2+} y Fe^{2+} son mucho mas bajos que el pico de Zn^{2+} debido de su precipitación parcial.

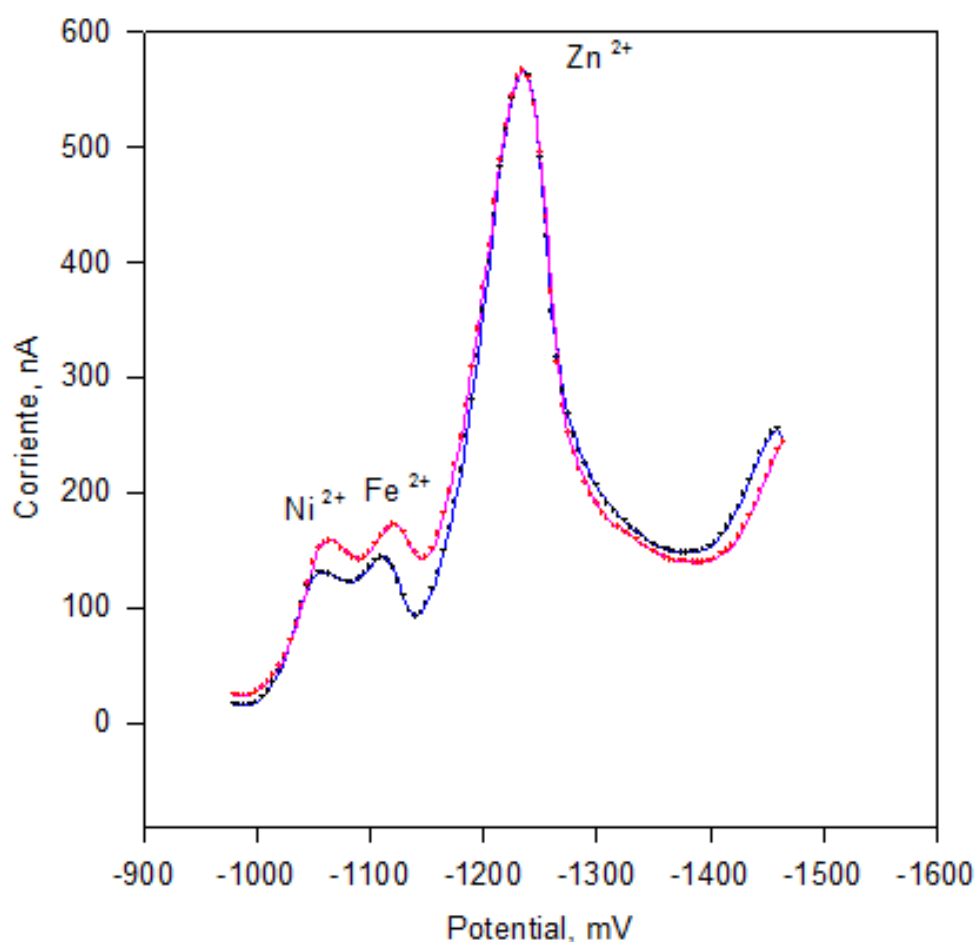


Figura 11. Comparación de los potenciales: zinc (Zn^{2+}), níquel (Ni^{2+}) y hierro (Fe^{2+}).

De la voltamograma mostrada a la Figura 1 fue determinada que la diferencia de los picos de Ni^{2+} y Zn^{2+} es del rango de 200 mV. El pico de

níquel (Ni^{2+}) aparece en los - 965 mV mientras el pico de zinc (Zn^{2+}) aparece en los -1427 mV. La diferencia de 462 mV no es suficiente para que se evita el traslape de sus picos en relación de sus concentraciones de 10^6 o más en el caso en el electrolito de tipo Watt contaminado.

Comportamiento electroquímico de los iones de níquel (Ni^{2+}) en medio alcalino. Caso de búfer de amonio con pH = 10.

En el buffer de amoniaco/cloruro de amonio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) con pH = 10, se registra un pico delgado de níquel (Ni^{2+}) con anchura media de pico alrededor de 60 mV, que demuestra que la reducción electroquímica del níquel (Ni^{2+}) en este electrolito soporte es casi reversible.

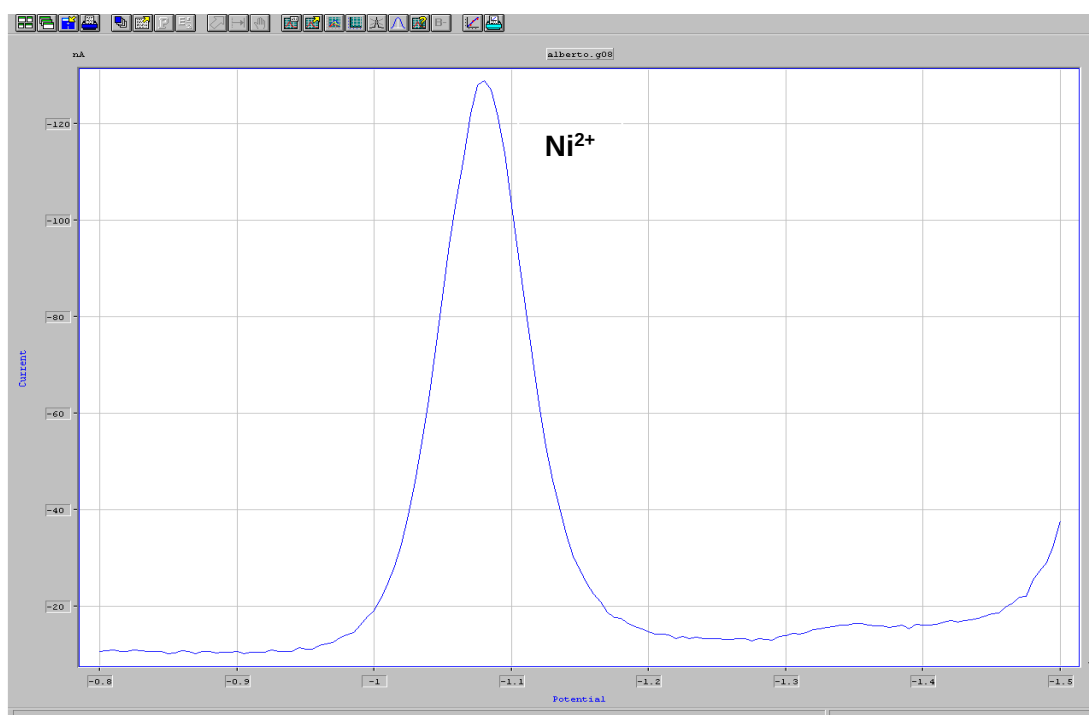


Figura 12. Voltamograma registrada por el método de voltametría diferencial de pulsos (DPV) en buffer de amonio (NH_3) con pH = 10.

Si el valor de la anchura fuera de $90,6/2 = 45.3$ mV, se puede hablar de una reducción electroquímica completamente reversible. El pico de níquel (Ni^{2+}) en cuestión aparece al -1076 mV con respecto de electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) (ver Figura 12). Este experimento fue realizado para evaluar la posibilidad aplicar el $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 10$) como electrolito de soporte para determinar el cobre el potencial del pico el cual es de -540 mV. La diferencia de 536 mV sería suficiente para la separación de los pocos de Nikkei y Cobre y este electrolito de soporte se puede aplicar para determinación de cobre en la presencia del exceso de Níquel en electrolito de Watt.

Comportamiento electroquímico de los iones de zinc (Ni^{2+}) en medio alcalino concentrado.

En electrolito soporte de hidróxido de sodio diluido (NaOH) no registra ningún pico de níquel (Ni^{2+}) porque con los iones hidróxido (OH^-) ambos iones níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) se precipitan formando hidróxidos, como es mostrado en la Figura 13.



Figura 13. Voltamograma del electrolito tipo Watt después de agregar hidróxido de sodio (NaOH). Debido a la precipitación el pico de níquel (Ni^{2+}) desaparece.

Sin embargo en exceso de hidróxido de sodio (NaOH), 1.5 mg de NaOH en 5 mL de H₂O, el precipitado del hidróxido de zinc (Zn(OH)₂) se regresa en la solución debido de la formación de complejo soluble de los iones de zinc (Zn²⁺) e hidróxido (OH⁻), mientras el níquel (Ni²⁺) sigue estando precipitado. De esta manera se pueden separar los iones de níquel (Ni²⁺) y zinc (Zn²⁺) para evitar el traslape de sus iones. Como se observa en la Figura 14 el voltamograma de zinc (Zn²⁺) en exceso de iones hidróxido (OH⁻).

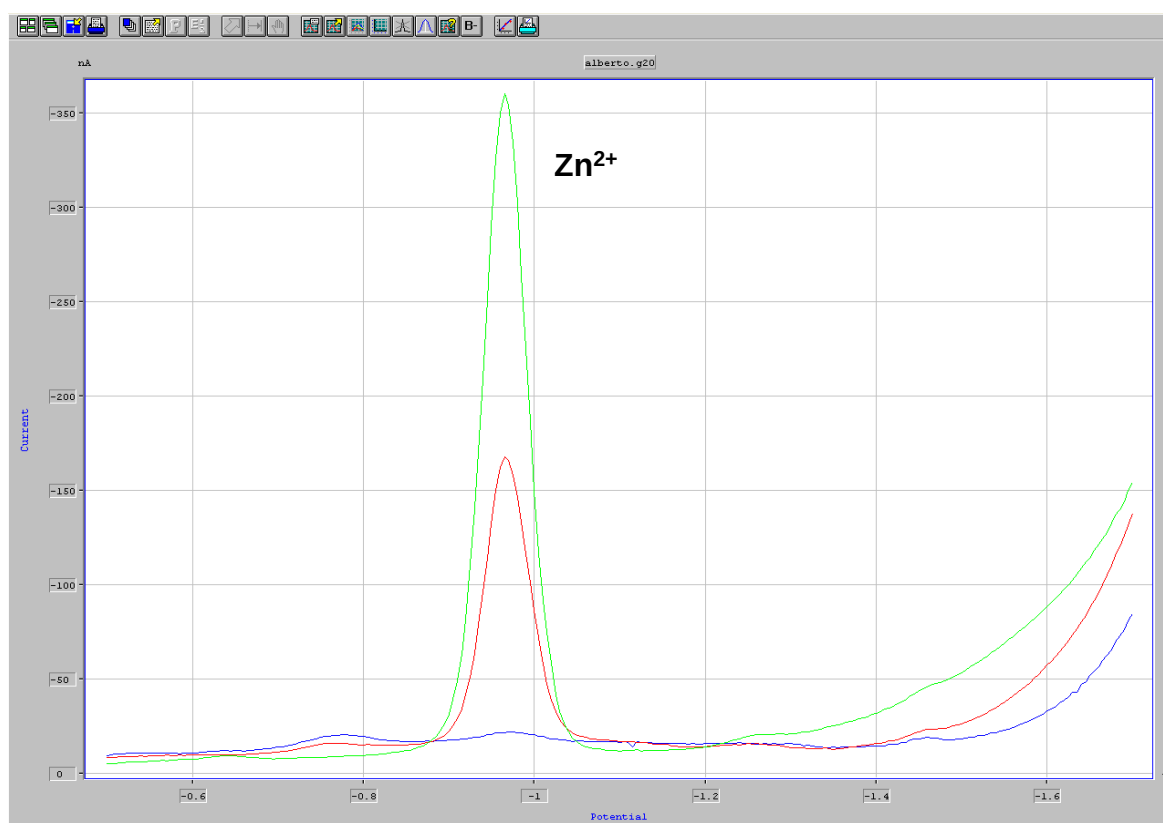


Figura 14. Voltamograma de electrolito tipo Watt conteniendo 1 ppm y 2 ppm de zinc (Zn²⁺) y 225 g/L de níquel (Ni²⁺) en electrolito soporte de hidróxido de sodio (NaOH). En estas condiciones no aparece el pico de níquel (Ni²⁺).

Como el complejo hidroxil del zinc (Zn²⁺) tiene una constante de estabilidad pequeña (el complejo es fuerte), el exceso de los iones hidróxido

(OH⁻) debe de tener una cantidad importante para que no aparezca la redisolución del precipitado del hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) y no regrese a la solución. Este efecto es demostrado en la Figura 15, donde en las condiciones de la Figura 14 se agregó más zinc (Zn²⁺) provocando la redisolución del precipitado del hidróxido de níquel (Ni(OH)₂), como se observa en las curvas de color roja y azul en la Figura 15.

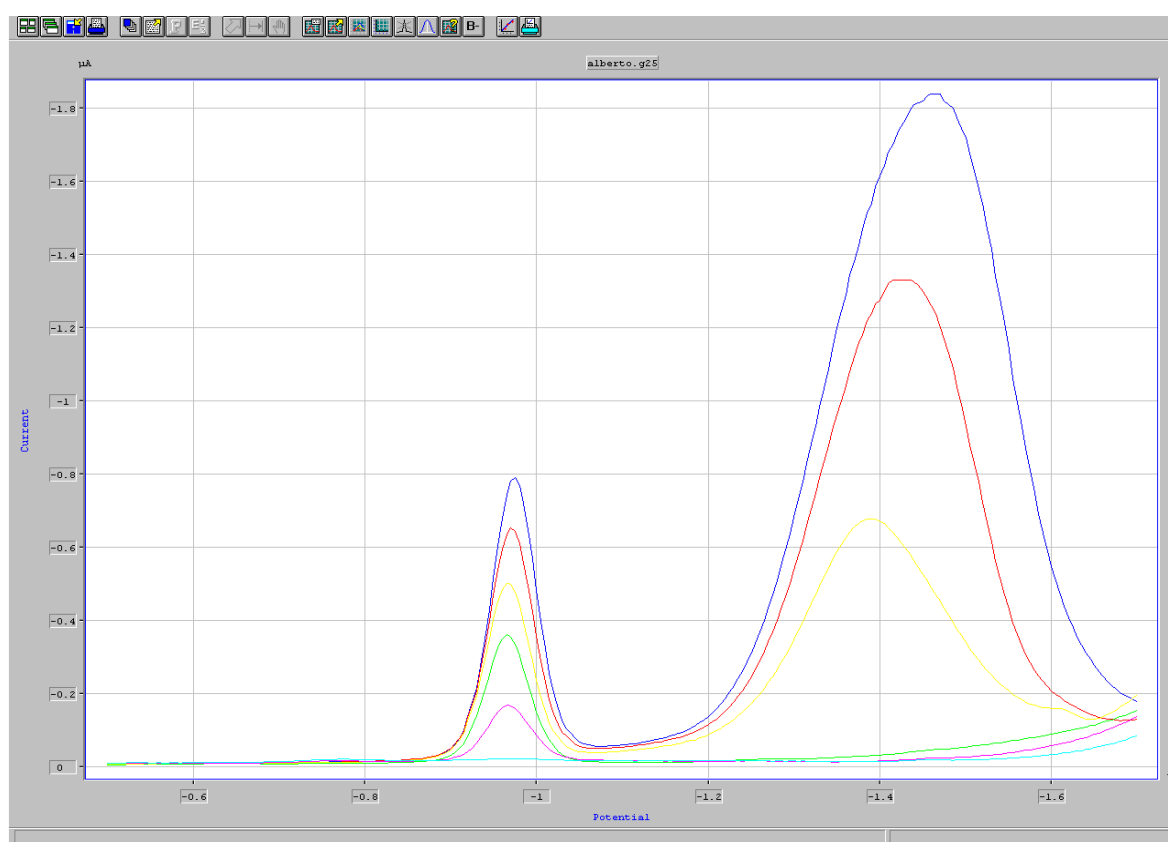


Figura 15. En ausencia de exceso de iones hidróxido (OH⁻), el precipitado del hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) vuelve en la solución.

Los picos anchos de -1453 mV en las curvas roja y azul pertenecen al níquel (Ni²⁺) liberados por falta de iones hidróxido (OH⁻), no se puede alcanzar el producto de solubilidad del hidróxido de níquel (Ni(OH)₂). La ausencia de los iones hidróxido (OH⁻) es provocada por la formación del

complejo hidroxil del zinc (Zn^{2+}) que de su lado provoca la redisolución del precipitado y hace posible el regreso de los iones de níquel (Ni^{2+}) en la solución.

Los experimentos demuestran que para que no aparezca la redisolución del precipitado del níquel (Ni^{2+}) el exceso del hidróxido de sodio (NaOH) tiene que ser al menos siete veces mayor que el calculado teóricamente.

Estudio de la influencia de la absorción de los iones zinc (Zn^{2+}) por el hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) precipitado.

El precipitado del hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) debido a su gran concentración de níquel (Ni^{2+}) y su importante superficie sirve como un absorbente para los iones de zinc (Zn^{2+}) alterando la precisión de los resultados. Para determinar el efecto de la absorción sobre la precisión de los resultados se aplicó el procedimiento siguiente:

1. Se registró el pico de 1 ppm de zinc (Zn^{2+}) en ausencia de níquel (Ni^{2+}) utilizando un electrolito soporte con un exceso importante de hidróxido de sodio (NaOH).
2. Se agregó en la celda electroquímica una cantidad de sulfato de níquel (NiSO_4) sólido correspondiente a su concentración en el electrolito Watt de 225 g/L que provocó la precipitación de este.
3. Se registró de nuevo el pico de zinc (Zn^{2+}) en la presencia del precipitado y se determinó la disminución de la altura de su pico.
4. Las operaciones del primero hasta el tercero se repitieron hasta que se cubrió el rango de la concentración límite del zinc (Zn^{2+}) de 20 ppm y se construyó la curva de disminución de la altura del pico de zinc (Zn^{2+}) en

función de su concentración, manteniendo la constante de la concentración de níquel (Ni^{2+}) según la composición del electrolito de Watt.

La curva de 1 ppm de zinc (Zn^{2+}) correspondiente a la ausencia de precipitación de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) son mostrados en la Figura 16.

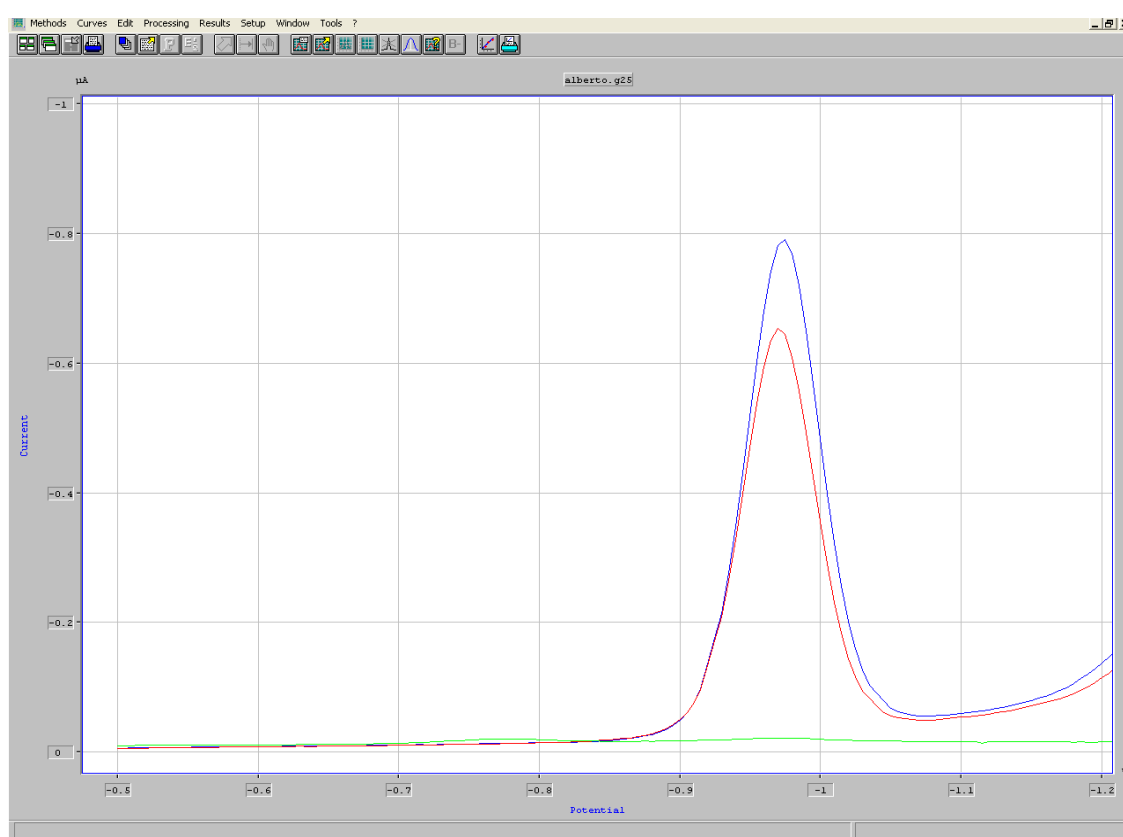


Figura 16. Los picos de 1 ppm de zinc (Zn^{2+}) correspondientes a la ausencia de precipitación de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) curva azul y en presencia de precipitado de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) curva roja.

Utilizando esta curva presentada en la Figura 17 se pueden corregir los resultados alterados por la absorción por parte del precipitado del hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$).

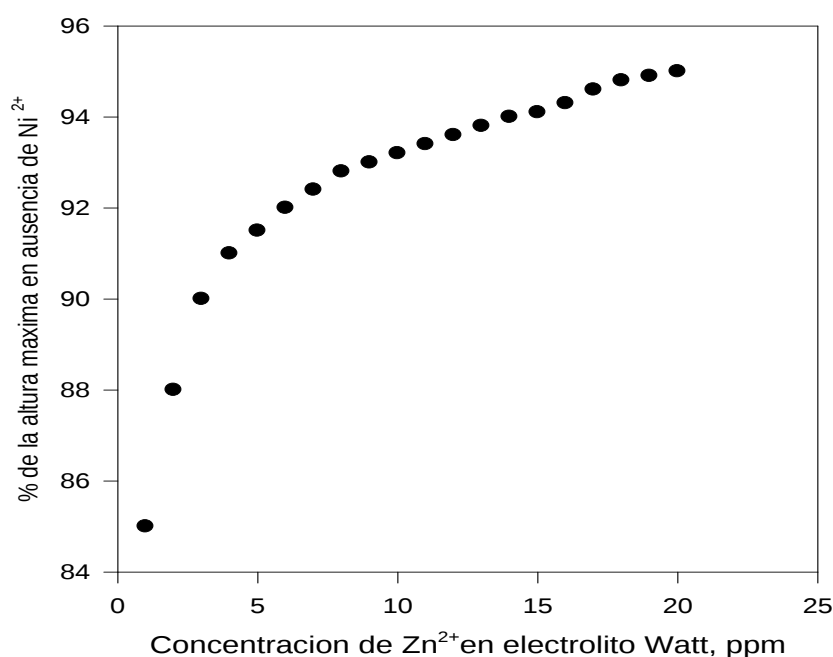


Figura 17. El porcentaje de disminución del pico de zinc (Zn^{2+}) en función de su concentración, guardando la constante de concentración del níquel (Ni^{2+}), igual a la concentración según la composición del electrolito de Watt.

Determinación de Cobre (Cu^{2+})

Como se demostró en la Figura 12 la diferencia de los potenciales de los picos de cobre y el níquel en el electrolito soporte de NH_3/NH_4Cl ($pH = 10$) es de 536 mV, suficiente para no se traslapan sus picos. Lo más simple sin embargo es determinar el cobre directamente en electrolito de Watt, sin ningún tratamiento y esta opción fue estudiada, registrando el pico de cobre directamente aplicando la Voltametría Diferencial de Pulsos.

El pico de cobre (Cu^{2+}) de la solución real esta mostrado con la curva roja de la Figura 18. Adiciones estándar hechos con soluciones patrones de cobre (Cu^{2+}) permiten determinar su concentración en la solución industrial inicial.

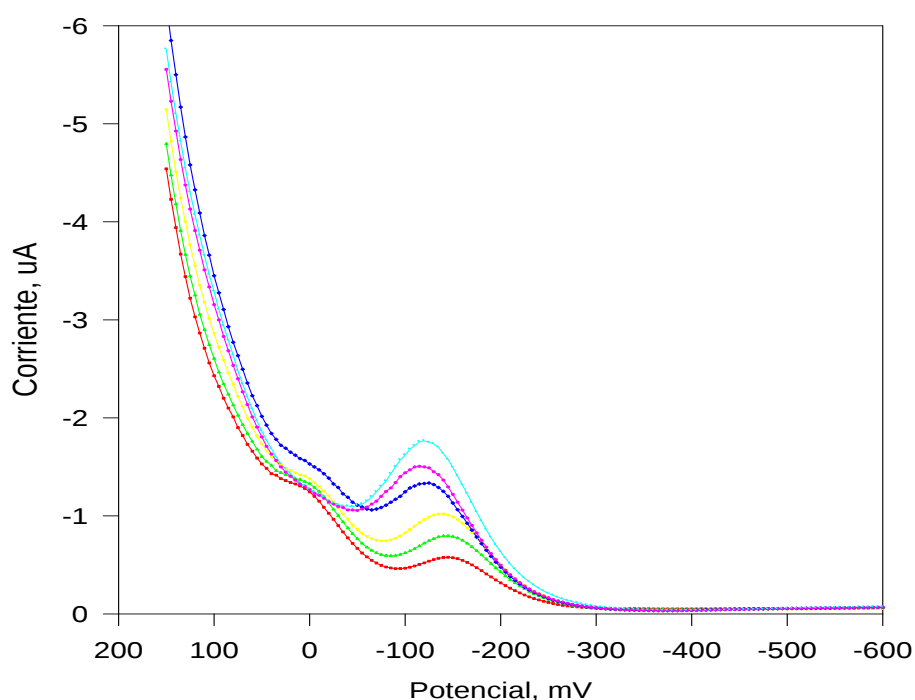


Figura 18. Voltamograma de cobre (Cu^{2+}) registradas en la solución real de Watt como electrolito soporte.

Como se demuestra en la Figura 18 la gran concentración de níquel (Ni^{2+}) no interfiere en la determinación del cobre (Cu^{2+}) debido al potencial mucho más positivo del último. La diferencia de los potenciales de los picos de los dos iones es alrededor de 900 mV la cual hace la determinación del cobre independiente de la presencia del níquel (Ni^{2+}).

También las adiciones estándar permiten construir una curva de calibración en coordenadas: Altura de pico, concentración del cobre (Cu^{2+}) y determinar una característica analítica muy importante del método, la sensibilidad, que es la pendiente de la curva de calibración.

La concentración de la solución real fue determinada a ser 2.57 ppm aplicando el método de la adición estándar.

La sensibilidad del método de determinación del cobre (Cu^{2+}) determinada por la curva de calibración es de: 8.1 $\mu\text{A/ppm}$.

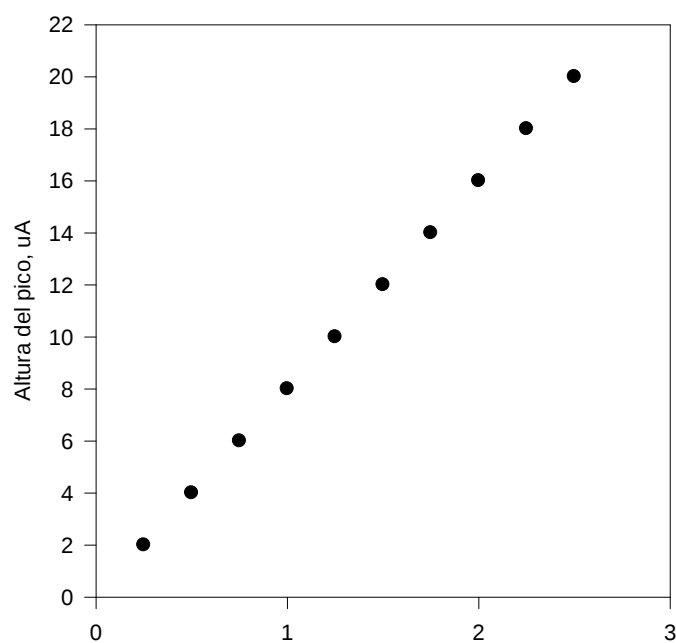


Figura 19. Curva de calibración del cobre (Cu^{2+}); electrolito soporte (electrolito de tipo Watt).

CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un método analítico simple y rápido basado en la aplicación de la Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) capaz de ser usado en la determinación automática en tiempo real de Zinc (Zn^{2+}) y Cobre (Cu^{2+}) en una solución ácida de alta concentración de níquel (Ni^{2+}) - electrolito de Watt.
2. Fue desarrollado un método simple y rápido de tratamiento previo de la muestra de una solución ácida de alta concentración de níquel (Ni^{2+}) - electrolito de Watt, capaz de ser ejecutado de manera automática, para la determinación de trazas de zinc (Zn^{2+}) con la aplicación de la Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV).
3. Se determinaron la sensibilidad y las condiciones óptimas del zinc (Zn^{2+}) y el cobre (Cu^{2+}) en una solución ácida de alta concentración de níquel (Ni^{2+}) [electrolito de Watt].

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

BIBLIOGRAFÍA

HARVEY D. "Química Analítica Moderna". Ed.: McGraw-Hill (2002).

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. "Fundamentos de Química Analítica". Ed.: Thomson (2005)

KENNETH A. RUBINSON, JUDITH F. RUBINSON. "Analysis Instrumental" Ed.: Pearson (2004).

REFERENCIAS

[1] Barker, G. C.; Gardner, A. W. *Z. Anal. Chem.*, **1960**, 173, 79.

[2] Barker, G. C.; Gardner, A. W. *AERE*, Harwell, **1961**, C/R-2297.

[3] Osteryoung, J. J. *Chem. Education*, **1983**, 60, 296.

[4] Osteryoung, R. A.; Osteryoung, J. *Phil. Trans. Royal Society of London, Series A: Math., Phys. Eng. Sci.*, **1981**, 302, 315.

[5] Osteryoung, J.; Hasebe, K. *Review of Polarography*, **1976**, 22, 1.

[6] Barker, G. C.; Jenkins, I. L. *Analyst*, **1952**, 77, 685.

[7] Barker, G. C.; Cockbaine, D. R. *AERE*, Harwell, **1957**, C/R-1404.

[8] Barker, G. C.; Faircloth, R. L.; Gardner, A. W. *AERE*, Harwell, **1958**, C/R-1786.

[9] Barker, G. C. *AERE*, Harwell, **1957**, C/R-1563.

[10] Wikiel, K.; Osteryoung, J. *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 2086.

[11] Kounaves, S. P.; O'Dea, J. J.; Chandresekhar, P.; Osteryoung, J. *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 386.

[12] Kounaves, S. P.; O'Dea, J. J.; Chandresekhar, P.; Osteryoung, J. *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 3199.

[13] Zachowski, E. J.; Wojciechowski, M.; Osteryoung, J. *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 183, 47.

[14] Oldham, K. B.; Gavaghan, D. J.; Bond, A. M. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 152.

- [15] Bock, R. *Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 1979; pp. 22 – 39.
- [16] The processing of polarographic waves Barker G, Gardner A, (1973) *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 46:150-155.
- [17] *Progress in Polarography*, vol. 2, Barker G, Wiley-Interscience, New York, 1962, pp. 411–427.
- [18] Pulse voltammetry J. Osteryoung, (1983) *J. Chem. Educ.*, 60(4): 296-301, DOI:10.1021/ed060p296.
- [19] Theory of pulse polarography and related chronoamperometric and chhronocoulometric techniques, Ruzic I, (1977) *J. Electroanal. Chem.* 75: 25-44.
- [20] Square-wave polarography, Barker G, Jenkins I, (1952) *Analyst* 77: 685-696.
- [21] Square wave voltammetry at small disk electrodes theory and experiment, Whelan D, O'Dea J, Osteryoung J, Aoki K, (1986) *J. Electroanal. Chem.* 202: 23-31.
- [22] Pulse polarography, Barker G, Faircloth R, Gardner A, (1958) A.E.R.E. report, Harwell, C/R 1786.
- [23] Square wave voltammetry in a thin-layer cell, Aoki K, Osteryoung J, (1988) *J. Electroanal. Chem.* 240(1-2), 45-51.
- [24] The analytical application of square-wave voltammetry, Zachowski E, Wojciechowski M, Osteryoung (1986) *J. Anal. Chim. Acta* 183, 47-57.
- [25] A Full Analytic Treatment of Reversible Linear-Scan Voltammetry with Square-Wave Modulation, Keith B. Oldham K, Gavaghan D, Bond A., (2002) *J. Phys. Chem.* 106(1), 152–157, DOI:10.1021/jp0128022.
- [26] Theory of square wave voltammetry for kinetic systems, O'Dea J., Osteryoung J, Osteryoung R., (1981) *Anal Chem.*;53,695–701.
- [27] Simultaneous determination of species by Differential Alternative Pulses Voltammetry, Zlatev R, Stoytcheva M, Valdez B, Magnin J-P, Ozil P (2006) *Electrochemistry Communications* 8: 1699–1706.

- [28] Square wave polarography and some related techniques, Barker G. (1958) Anal. Chim. Acta, 18, 118-131.
- [29] A multi-mode polarograph, Barker G, Gardner A, Williams M, J. Electroanal. (1973) Chem. 42 21-26.
- [30] Use of a radio-frequency polarograph for analysing semiconducting alloys containing indium and cadmium, Senkevich V, Chernega L, Bodyu V, Lyalikov Y, Zavod. Lab. 34 (1968) 1176-1184.
- [31] Differential Faradaic Rectification Polarography (DFRP), Saur D, Frezenius Z. Anal.Chem. 298 (1979) 128-130.
- [32] Reversible Electrode Potentials in Rapidly Reacting Redox Systems. Application of Phase Selective Second Harmonic AC Voltammetry, Wasielewski M, Breslow R (1980) Acta Chemica Scandinavica, B34 , 91-96.
- [33] Second harmonic ac voltammetry study of a fast faradaic process in the presence of the uncompensated resistance, Brevnov, Finklea H, (2000) J. Electroanal. Chem. 488(2), 133–139.
- [34] Second harmonic a.c. anodic stripping voltammetry of metals at trace level: Simultaneous determination of lead and thallium, and bismuth and antimony, Locatelli C, Fagioli F, Bighi C, (1987) Talanta, 34(6), 529–533.
- [35] Electrode kinetics studies using faradaic rectification, Agarwal H, (1971) Electrochim. Acta, 16(9), 1395–1414.
- [36] The theory of redoxokinetic effect and a general method for the determination of α of absolute reaction rates, Doss K, Agarwal H, Proc. India Acad. Sci. A 34 (1951) 263-271.
- [37] Electrode kinetic studies of single electron charge transfer redox couples using the faradaic rectification method, Agarwal H, Qureshi S, (1977) Journal of Electroanal. Chem., 75(2), 697–703
- [38] Erratum to: The theory of redoxo-kinetic effect, Doss K, Agarwal H, (1952) Proc. India Acad. Sci. Section A, 35, 45-45.
- [39] Electroanalytical Chemistry, vol. 1, Smith D, in: A.J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1966, pp. 1–155.

[40] Anwendungen der radiofrequenz-polarographie bei der spurenanalyse von metallegierungen und reinmetalen, Wolff G, Nurnberg H, Frezenius, (1966) Z. Anal.Chem. 224, 332-345.