
5. MODELITZACIÓ EN ELECTROANÀLISI: APLICACIÓ DE LA VOLTAMPEROMETRIA A L'ESTUDI D'IONS METÀL·LICS EN MEDIS QUE CONTENEN MACROMOLÈCULES

Miquel Esteban,¹ Cristina Ariño,¹ José Manuel Díaz Cruz¹
i Jaume Puy²

5.1. INTRODUCCIÓ

En el camp de la química electroanalítica, les tècniques voltamperomètriques, és a dir, aquelles en les quals hom mesura una relació intensitat-potencial, ocupen un lloc cabdal. Entre aquestes tècniques cal esmentar les anomenades polarogràfiques. La polarografia fou introduïda per Jaroslav Heyrovsky el 1922 com a conseqüència dels seus estudis sobre la tensió superficial del mercuri sotmès a una diferència de potencial. El 1959 li fou atorgat el premi Nobel de Química pel reconeixement intrínsec de la tècnica, i sobretot per la seva transcendència en el progrés general de l'electroquímica.

En la polarografia hom aplica un escombratge lineal de potencial a un elèctrode de gotes de mercuri, i enregistra, usualment, el corrent degut a un procés d'oxidació o reducció. Si sobre aquesta rampa de potencial hom sobreimposa impulsos de potencial d'amplitud petita (< 100 mV), es parla de les tècniques polarogràfiques impulsional, de gran importància pràctica en l'actualitat, atesos els seus baixos límits de detecció. D'aquesta forma, hom pot determi-

1. Departament de Química Analítica. Facultat de Química. Universitat de Barcelona.

2. Departament de Química. Escola Tècnica Superior d'Enginyeries Agràries. Universitat de Lleida.

nar des de compostos orgànics fins a ions inorgànics. Fou precisament la seva aplicació a l'estudi d'ions metàl·lics la que posà de manifest les grans possibilitats de la polarografia no sols per a la determinació d'espècies químiques sinó també per a l'estudi dels equilibris en solució.

Les tècniques polarogràfiques han estat àmpliament utilitzades en l'estudi de complexos en solució, especialment en el cas de lligands senzills monomoleculars. En aquests estudis hom considera les modificacions provocades per les reaccions de complexació en les ones de reducció de l'ió metàl·lic. Aquestes modificacions són:

1. Desplaçament del potencial de semionada de l'ona de reducció de l'ió metàl·lic cap a potencials més negatius.
2. Disminució del corrent límit de difusió.

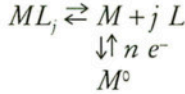
L'estudi d'aquests casos relativament senzills porta al plantejament d'un model simple. En el plantejament d'aquest model hom requereix que es verifiquin les següents condicions:

- a) Reacció electròdica reversible.
- b) Transport de matèria controlat per difusió.
- c) Formació de complexos químicament làbils (constants de velocitat de les reaccions d'associació-dissociació molt grans).
- d) Presència d'excés de lligand.
- e) Complexos electroinactius.
- f) Lligands senzills (de pes molecular baix, de manera que els coeficients de difusió del metall, del lligand i dels complexos, siguin iguals).
- g) Absència d'adsorció electròdica

La resolució teòrica d'aquest model senzill portà als mètodes de Lingane i de DeFord i Hume, considerats actualment com clàssics dins del camp de la complexació.

La primera proposta per a utilitzar la polarografia en l'elucidació dels processos químics de complexació dels ions metàl·lics en solució i en la determinació experimental de les constants d'estabilitat dels complexos solubles, fou feta per J. J. Lingane el 1941 (1). El mètode proposat per Lingane es basa en la mesura del desplaçament del potencial de semionada de la reducció d'un ió metàl·lic ($E_{1/2}$)

que és produït per l'addició d'excés coneguts d'un lligand L , i és restringit a dades experimentals de sistemes on hom accepta la formació de només un sol complex ML_j en la solució, de manera que el procés electròdic es pot escriure com:



L'equació general del mètode que lliga $\Delta E_{1/2}$ amb el logaritme de la concentració de lligand que ha provocat aquest desplaçament és

$$[1] \quad \Delta E_{1/2} = (0,0591/n) \log \beta_j + j (0,0591/n) \log [L]$$

on j és el nombre de mols de lligand coordinats a un mol d'ió metàl·lic i β_j representa la constant global de formació del complex ML_j .

En el cas més general, però, en la solució que conté l'ió metàl·lic i el lligand coexisteixen diversos complexos successius perquè llurs constants de formació no són gaire diferents. Aquest fet és tingut en compte en el mètode que proposaren D. D. DeFord i D. N. Hume el 1951 (2), el qual, modificat posteriorment per H. Irving (3), ha tingut aplicació molt extensa. Per a l'aplicació d'aquest mètode hom admet les mateixes condicions esmentades abans. Hom pot arribar a una expressió on la diferència entre els potencials de semi-ona i la relació de les intensitats dels corrents límits que s'obtenen en absència i en presència de lligand són donades d'acord amb la concentració de lligand, en forma d'un polinomi de potències creixents d'aquesta concentració, els coeficients numèrics dels termes successius del qual són les constants globals de formació dels complexos successius:

$$[2] \quad \exp (nF/RT)\Delta E_{1/2} + \log (I_M/I_c) = \Sigma \beta_i [L]^i$$

Per a arribar al coneixement del valor individual de cadascuna d'aquestes constants es pot aplicar el ben conegut procediment de linealització mitjançant les funcions de Leden (4). Segons aquest procediment, la constant de formació del complex 1:1, β_1 , es troba a partir de la primera funció de Leden, F_0 :

$$[3] \quad F_0[L] = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots$$

com a pendent de la tangent a la corba per a valors de $[L]$ petits i tendint a zero, o bé es troba a partir de l'ordenada a l'origen de la segona funció de Leden, $F_1[L] = (F_0[L]-1)/[L]$. Aquest procediment de Leden permet determinar de manera indubtable el valor de n , subíndex estequiomètric del complex superior, ML_n (que és igual a l'índex de coordinació de l'ió metàl·lic si el lligand és unidentat), perquè la funció $F_n[L]$ de Leden esdevé igual a una constant (β_n) i la seva representació gràfica, per tant, una recta paral·lela a l'eix d'abscisses.

Els principals inconvenients d'aquests mètodes són la presència de fenòmens d'adsorció electròdica, la necessitat de treballar en grans excessos de lligand, la consideració que totes les espècies tenen la mateixa mobilitat i també la limitació del nivell de concentració en què es troba l'ió metàl·lic.

Així, l'evident simplicitat d'aquest model impedeix la seva aplicació a l'estudi de la complexació d'ions metàl·lics amb macromolècules.

5.2. COMPLEXACIÓ EN MEDIS MACROMOLECULARS

5.2.1. *Introducció*

En el cas de sistemes complicats, com seria el cas dels medis aquàtics naturals, ens trobem que hem de considerar els següents punts:

- a) Mescla de lligands (L_1, L_2, \dots, L_i).
- b) Complexos no necessàriament làbils (k_a, k_d finites o 0).
- c) Lligands macromoleculars ($D_L \approx D_{ML} < D_M$).
- d) Adsorció de L i/o de ML sobre la superfície de l'electrode.
- e) Concentració de metall molt baixa, que requereix en molts casos la utilització de tècniques electroanalítiques més elaborades, amb límits de detecció molt baixos, com és la Voltamperometria de Redissolució Anòdica (ASV).
- f) Baixa capacitat complexant i reguladora del sistema, que pot provocar, per exemple, canvis a prop de la superfície de l'electrode.
- g) Lligands amb caràcter polielectrolític.

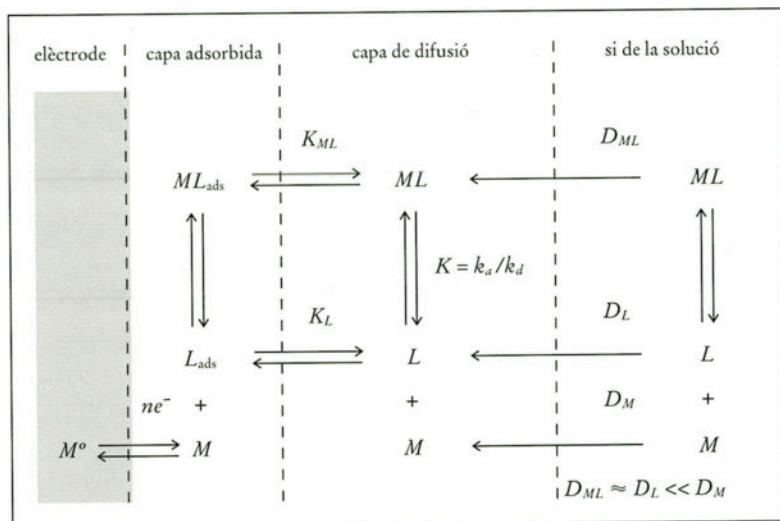


FIGURA 1. Model de la reducció electròdica d'un ió metàl·lic en un medi que conté lligands macromoleculars.

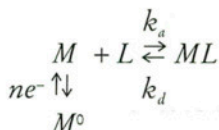
Tot això porta al plantejament d'un model molt més complex, tal com es pot veure a la figura 1.

Fins al moment no es disposa de cap aproximació teòrica global al model descrit, però existeixen aproximacions parcials que posen èmfasi en alguns aspectes.

5.2.2. Consideració de les diferents mobilitats de les espècies i de la cinètica d'associació-dissociació del complex

Un dels desenvolupaments més ambiciosos és el plantejat per van Leeuwen i col·laboradors l'any 1987 (5, 6). Una de les característiques més destacades d'aquest model és la consideració de les mobilitats diferents de les espècies que es difonen simultàniament cap a l'el·lectrode i la introducció del concepte de coeficient de difusió mitjà, aplicat a substàncies interconvertibles entre elles. Aquests autors han desenvolupat un tractament rigorós per al cas de lligand present en excés, vàlid per a qualsevol conjunt de constants de velocitat i de coeficients de difusió, i que suposa la solució exacta, en el domini de Laplace, de les equacions plantejades a partir de les hipòtesis inicials.

Aquest model considera la reducció reversible d'un ió metàl·lic M en presència d'un excés de lligand L (que pot ésser macromolecular) i la formació d'un únic complex electroinactiu 1:1, de fórmula ML (essent aquesta l'única hipòtesi plausible en presència d'un excés de lligand macromolecular). El model és



on k_a i k_d són les constants de velocitat d'associació i de dissociació, respectivament. La constant d'estabilitat del complex és donada per $K = k_a/k_d$.

Si el transport de matèria és controlat per difusió i el lligand és present en excés, es poden plantejar les equacions

$$[4] \quad \partial c_M / \partial t = D_M \partial^2 c_M / \partial x^2 + k_d [c_{ML} - K' c_M]$$

$$[5] \quad \partial c_{ML} / \partial t = D_{ML} \partial^2 c_{ML} / \partial x^2 - k_d [c_{ML} - K' c_M]$$

$$[6] \quad c_L = c_L^*$$

on c indica la concentració de l'espècie descrita pel subíndex a un temps t i a una distància x de la superfície de l'elèctrode, c^* indica concentració en el si de la solució, i hom defineix $k_a' \equiv k_a c_L^*$ i $K' \equiv k_a' / k_d = K c_L^*$. En el cas de difusió lineal semiinfinita, i per a la zona d'intensitat de corrent límit, el sistema és subjecte a les condicions de contorn següents

$$[7a] \quad \left. \begin{array}{l} t = 0, x \geq 0 \\ t > 0, x \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad c_M = c_M^*, \quad c_{ML} = c_{ML}^*$$

$$[7b] \quad t > 0, x = 0 \quad \left. \right\} \quad c_M = 0, \quad \partial c_{ML} / \partial x = 0$$

Les equacions plantejades tenen solució rigorosa en el domini de Laplace, sense necessitar cap aproximació. El resultat es troba en forma de l'expressió, en aquest domini, del gradient de concentra-

ció a la superfície de l'elèctrode. La transformació inversa en el domini del temps donaria el gradient de M (proporcional a la intensitat de corrent) segons el temps. Malgrat això, en el cas més general aquesta transformació no és possible, i això obliga a realitzar aproximacions mitjançant càlcul numèric o simplificacions al model teòric. Per aquesta segona via hom pot resoldre analíticament un cert nombre de casos límits, dos dels quals es comenten a continuació.

a) Cas dinàmic

En el cas de constants de velocitat grans, que els autors esmentats denominen situació dinàmica, s'estableix l'equilibri termodinàmic entre M i L , i es compleix la condició

$$[8] \quad \tau k_a', \tau k_d \gg 1$$

on τ és l'escala de temps característica del mètode utilitzat (temps de vida de la gota en DCP, temps de durada de l'impuls en polarografia diferencial d'impulsos [DPP], etc.).

La condició indicada abans implica que durant el transport de l'ió metàl·lic a través de la capa de difusió aquest «oscil·la» amb freqüència alta entre l'estat lliure M i l'estat combinat ML ; és a dir, que el complex és làbil. En el cas de coeficients de difusió diferents, un complex serà làbil si compleix la condició:

$$[9] \quad k_d [D_M/D_{ML}]^{1/2} [\tau/k_a']^{1/2} \gg 1$$

Aquest criteri de llibertat compara el corrent de reducció controlat per la cinètica química amb el controlat únicament per la difusió de l'espècie ML , de manera que un complex serà làbil quan el flux de producció de M resultant de la dissociació del complex en un temps donat, τ (representat per $k_d (\tau/k_a')^{1/2}$), és molt més gran que el flux de difusió de ML relatiu al de M (representat per $(D_{ML}/D_M)^{1/2}$). Si es compleixen les condicions enunciades és possible resoldre les equacions plantejades introduint-hi la relació $c_T = c_M + c_{ML}$. Així, les equacions diferencials [4] i [5] queden reduïdes a una de sola:

$$[10] \quad \partial c_T / \partial t = \bar{D} \partial^2 c_T / \partial x^2$$

Aquesta equació estableix la difusió de M i de ML mitjançant el coeficient de difusió mitjà \bar{D}

$$[11] \quad \bar{D} = \frac{c_M^*}{c_T^*} D_M + \frac{c_{ML}^*}{c_T^*} D_{ML}$$

que és la mitjana ponderada dels coeficients individuals de les espècies metàl·liques presents, segons les proporcions relatives de cadascuna. Les condicions de contorn en el règim del corrent límit són:

$$[12] \quad \left. \begin{array}{l} t = 0, x \geq 0 \\ t > 0, x \rightarrow \infty \end{array} \right\} c_T = c_T^*$$

$$[13] \quad t > 0, x = 0 \quad \} \quad c_T = 0$$

La solució de l'equació anterior és clàssica i dóna una expressió per al corrent límit, I_{lim} :

$$[14] \quad I_{\text{lim}} = -nFA\pi^{-1/2}\bar{D}^{1/2}c_T^*t^{-1/2}$$

b) Cas d'un complex immòbil

En el cas en què els coeficients de difusió de L i de ML són molt petits, es parla d'un complex físicament immòbil, per al qual la raó D_{ML}/D_M tendeix a zero.

Quan D_{ML}/D_M tendeix a zero, la resolució de les equacions generals plantejades abans se simplifica, de manera que és possible obtenir (sempre en el domini de Laplace) una expressió del gradient de concentració més senzilla que en el cas general. Malgrat tot, tampoc es pot fer analíticament la transformació inversa al domini real, si no és en el cas d'un complex làbil, per al qual, lògicament, s'obtenen expressions equivalents a les de la situació dinàmica.

El model teòric indica que en determinades condicions cinètiques els complexos immòbils contribueixen al valor mesurat del corrent. Per a complexos làbils, per exemple, l'equació que defineix el coeficient de difusió mitjà indica que si $D_{ML} = 0$, \bar{D} pot ésser petit (si c_M^*/c_T^* és petit) però mai no és zero. Això és degut al fet que l'ió metàl·lic roman una fracció del temps com a ió lliure i es pot difondre vers la superfície de l'elèctrode. És, doncs, incorrecte oblidar la

contribució que fa al senyal voltamperomètric mesurat el metall unit a lligands de pes molecular gran.

De tot això es dedueix que la interpretació correcta de les corbes voltamperomètriques obtingudes a partir de sistemes metall-lligand exigeix uns criteris clars de discriminació entre processos controlats per la reacció química (control cinètic) i processos controlats per la velocitat de difusió vers l'elèctrode.

Aquests criteris es poden trobar a partir de les expressions de la relació d'intensitat dels corrents límits (Φ) obtinguts en presència de lligand L i en la seva absència.

Per al cas d'un complex làbil i de transport controlat per la difusió, es troba que la constant de formació K del complex està relacionada amb els valors de Φ de la forma següent:

$$[15] \quad \Phi = \left(\frac{1 + \varepsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right)^{1/2}$$

de la qual es pot aïllar el valor de K :

$$[16] \quad K = \frac{1}{c_L^*} \frac{1 - \Phi^2}{\Phi^2 - \varepsilon}$$

Així, hom pot avaluar la constant de complexació K , una vegada conegut ε ($= D_{ML}/D_M$), a partir de les mesures experimentals de Φ .

Per a introduir en el càlcul els valors mesurats del potencial cal conèixer les relacions $I = f(E, t)$, però fins ara llur interpretació completa per al cas que $D_{ML} < D_M$ només s'ha fet per a sistemes químicament dinàmics amb complexos electroquímicament làbils (6), per als quals hom obté, si es designa per f la fracció c_M^*/c_T^* :

$$[17] \quad \ln f = \frac{nF}{RT} \Delta E + \ln \Phi$$

Aquesta equació és equivalent a la de DeFord i Hume, que usualment és escrita en la forma

$$[18] \quad F_0 = \exp \left(- \frac{nF}{RT} \Delta E - \ln \Phi \right) = 1 + K c_L^*$$

on F_0 és la ben coneguda primera funció de Leden.

Per a complexos làbils, la variació del potencial de semiona o de pic (segons la tècnica emprada) depèn no solament de la fracció d'ió metàl·lic sense complexar, f , sinó també de la divergència entre \bar{D} i D_M . El valor de f , i per tant el de K , pot ésser calculat, doncs, a partir de les mesures dels desplaçaments del potencial de semiona (o de pic) corregit segons les mesures dels corrents límits. Més recentment fou abordada, mitjançant simulació numèrica (7), la solució per al cas en què no hi hagi excés de lligand, situació que es troba, per exemple, durant la valoració de M amb L o de L amb M , valoracions aquestes darreres que són emprades per a la determinació de la «capacitat complexant» de mostres aquàtiques naturals.

Tot el tractament teòric descrit ha estat desenvolupat per a condicions voltamperomètriques límit, que són molt més senzilles que les que regeixen en els experiments realitzats per ASV, tècnica del més alt interès en els estudis ambientals. És molt útil, per tant, l'aplicació del model teòric descrit, encara que sigui de forma aproximada, a les mesures realitzades amb ASV, tècnica per a la qual no existeix per ara cap model teòric rigorós. Ha estat proposada una extensió del model ja descrit, la qual, aplicada a un sistema làbil, condueix a l'expressió

$$[19] \quad \phi = \frac{\bar{D}^p}{D_M^p} = \left(\frac{1 + \epsilon K c_L^o}{1 + K c_L^o} \right)^p$$

on p és un paràmetre relacionat amb la natura del transport de matèria (8), que hauria de tenir valors entre 1/2 (cas de difusió lineal semiinfinita) i 2/3 (cas de difusió lineal convectiva (9)). Hom postula, també, la validesa de l'expressió de DeFord i Hume (equació [18]).

5.3. COMPLEXACIÓ EN MEDIS MACROMOLECULARS: PRESÈNCIA D'ADSORCIÓ ELECTRÒDICA

5.3.1. *Introducció: adsorció electròdica en polarografia d'impulsos*

En una primera aproximació qualitativa suposarem, segons el tractament de van Leeuwen, Lovric i Buffle (10), que el procés d'adsorció/desorció és infinitament ràpid i que podem ignorar les possibles diferències entre la reducció del reactant Ox en solució (Ox_{sol}) o en l'estat adsorbit (Ox_{ad}).

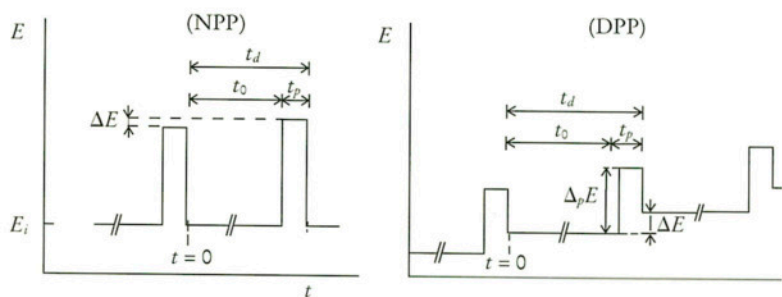


FIGURA 2. Esquema resumit del tipus del senyal d'excitació en polarografia impulsional normal (NPP) i en polarografia impulsional diferencial (DPP). (Reproduït de la ref. (10).)

Hi ha dues tècniques polarogràfiques d'impulsos d'especial rellevància, la normal (NPP) i la diferencial (DPP), que difereixen en la forma del senyal aplicat i en la forma de portar a terme la mesura (figura 2). En polarografia normal d'impulsos (NPP), el potencial base E_i és molt més positiu que el potencial de semionia $E_{1/2}$ del reactant Ox , i abans no s'apliqui el primer impuls (a temps $t = t_0$) s'ha produït un cert recobriment superficial de l'elèctrode. Generalment, la magnitud d'aquest recobriment a $t = t_0$ no és encara la que correspon a l'equilibri (enfront de la concentració en el si de la solució c_{ox}°); la concentració c_{ox} ran de la superfície de l'elèctrode és menor que c_{ox}° i s'ha creat a la solució una capa de depleció adsorptiva d'un gruix δ_0 que depèn del temps t_0 i del coeficient de difusió de l'espècie adsorbida D_{ox} . Segons la natura de la isoterma d'adsorció, la forma del perfil de la concentració a $t = t_0$ pot ésser força complicada. La concentració fixada a la superfície augmenta gradualment amb el temps i el gradient $(\partial c_{ox} / \partial x)_{x=0}$ disminueix amb el temps. Són casos límit, per exemple, els següents:

a) per a adsorció infinitament forta, fora del règim de saturació:

$$[20] \quad c_{ox}(x=0) = 0 \quad \text{i} \quad (\partial c_{ox} / \partial x)_{x=0} = c_{ox}^\circ / \delta_0$$

b) per al cas d'assolir-se el recobriment total abans de $t = t_0$:

$$[21] \quad \Gamma_{ox} = \Gamma_{ox}^{\max} \quad \text{i} \quad (\partial c_{ox} / \partial x)_{x=0} = 0$$

En condicions d'adsorció no gaire forta, la resposta obtinguda mitjançant NPP a potencials pròxims a $E_{1/2}$, però més negatius, és governada per la difusió d'Ox i la reducció de l'Ox adsorbit. Així, el corrent faradaic en aquesta zona de potencials estarà format per dos components que depenen diferentment del temps: el corrent controlat per difusió que correspon a la reacció $\text{Ox}_{\text{sol}} \rightarrow \text{Red}$ segueix bàsicament una dependència lineal amb $t^{1/2}$, mentre que el corrent degut a la reducció de l'Ox adsorbit, que no pressuposa cap procés de transport vers la superfície de l'elèctrode, segueix una disminució amb el temps més ràpida (comportament pseudocapacitatiu). A potencials més negatius $c_{\text{ox}}(x=0)$ disminueix, i així també Γ_{ox} . La magnitud de $d\Gamma_{\text{ox}}/dt$ i del component del corrent corresponent (el degut a reducció del reactant adsorbit) és limitada principalment per la difusió de Red i adopta valors més grans. Especialment per a temps d'impuls t_p petits, el corrent degut a la reducció de la substància adsorbida pot ésser molt més gran que el corrent de difusió; així, poden resultar corrents totals molt intensos. A potencials més negatius, aquest component del corrent desapareix gradualment de l'escala de temps de mesura experimental, i només hi resta el component difusional. Com és usual, aquest component esdevé màxim en el límit per a $c_{\text{ox}}(x=0) = 0$. Les condicions normals en NPP impliquen que el temps d'impuls és molt més petit que el temps inicial d'espera, $t_p \ll t_{\text{ox}}$, de manera que el gruix de la capa de difusió de l'impuls, δ_p , és molt més petit que el gruix δ_0 de la capa de depleció adsorbent. L'electròlisi que té lloc durant l'impuls només cobreix una petita part del gruix d'aquesta capa de depleció adsorbent i, així, «veu» una concentració global aparent c_{ox} menor que c_{ox}^0 . La conseqüència és que el corrent límit de difusió en NPP és molt menor que el que seria en una situació d'absència d'adsorció.

Aquests raonaments qualitatius condueixen a uns polarogrames NP d'una forma com la indicada a la figura 3. Al començament de l'ona, la contribució de la reducció del reactant adsorbit dóna lloc a un màxim; eventualment s'arriba a un corrent límit, disminuït en relació amb el del cas d'absència d'adsorció. Per a adsorció més forta, la reducció del reactant adsorbit, com s'ha indicat abans, esdevé més difícil i es desplaça cap a potencials més negatius, i dóna un màxim superposat damunt del corrent límit (un «postpic»). Encara que no el discutirem aquí, incloem el polarograma NP corresponent a l'adsorció forta del producte de reducció Red:

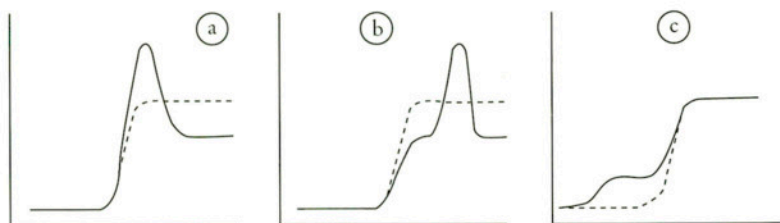


FIGURA 3. Modificació dels polarogrames impulsional normals deguda a l'adsorció: *a*) adsorció no gaire forta del reactant Ox; *b*) adsorció forta del reactant Ox, que dóna un «postpic»; *c*) adsorció forta del producte Red, que dóna una «preona». (Les corbes de traç interromput són corbes de referència, sense adsorció.) (Reproduït de la ref. (10).)

si les concentracions de reactants són prou grans observarem una «preona» relacionada amb la formació d'una capa adsorbida de Red.

Per altres tècniques, com ara la polarografia diferencial d'impulsos (DPP), el raonament és més intricat, ja que en el període que precedeix l'impuls tenen lloc simultàniament adsorció i reacció faradaica. A més, pot tenir un paper significatiu la forma en què l'adsorció depèn del potencial. En el cas de DPP, la reducció parcial del reactiu adsorbit també fa augmentar el corrent. Per a adsorció no gaire forta, i especialment per a valors més petits de t_p , això produeix un augment de l'alçada del pic polarogràfic (figura 4a). Com en NPP, quan l'adsorció esdevé més i més forta la reducció del reactant adsorbit es desplaça vers potencials més negatius i pot aparèixer un pic separat a un potencial $E < E_{1/2}$ en el cas d'adsorció forta del reactant Ox (figura 4b) o a $E > E_{1/2}$ en el cas d'adsorció forta del producte Red (figura 4c). Com abans, el component de corrent degut a la conversió del material adsorbit depèn fortament de t_p , i marca una dràstica diferència amb el component del corrent controlat per difusió. Per al reconeixement de la presència de fenòmens d'adsorció, aquesta característica pot ésser fins i tot més important que la forma dels polarogrames DP, que només en casos més aviat extrems mostren signes de la pèrdua del control per difusió com els indicats a la figura 4.

El tractament quantitatiu del procés electròdic en presència d'adsorció parteix del model (en el qual, de moment, no fem intervenir reaccions de complexació):

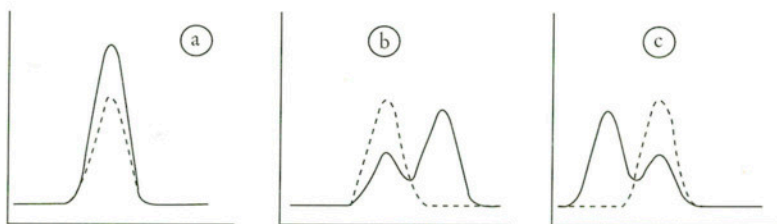
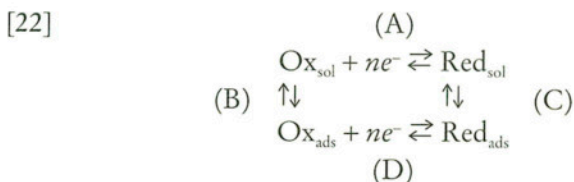


FIGURA 4. Modificació dels polarogrames impulsional diferencials deguda a l'adsorció: *a*) adsorció no gaire forta del reactant Ox; *b*) adsorció forta del reactant Ox, que dona un «postpic»; *c*) adsorció forta del producte Red, que dona un «prepic». (Les corbes de traç interromput són corbes de referència, sense adsorció.) (Reproduït de la ref. (10).)



que implica una distinció entre el potencial redox normal del parell Ox/Red en solució i en estat adsorbit. El punt de partida de la teoria és constituït per les equacions de continuïtat per a Ox i per a Red presents a la solució. En la condició voltamperomètrica usual que els coeficients d'activitat d'Ox i de Red no són funcions del temps ni de l'espai, tenim:

$$[23] \quad \partial c_i / \partial t = D_i \nabla^2 c_i \quad (i = \text{Ox}, \text{Red})$$

Sempre que les reaccions d'adsorció/desorció (passos B i C en el model) siguin prou ràpides per a garantir l'equilibri, la relació entre les concentracions c_i^0 a la part de la solució en contacte amb la superfície de l'elèctrode i els excessos superficials Γ_i és donada per la isoterma d'adsorció:

$$[24] \quad \Gamma_i = f(c_i^0)$$

En el règim lineal d'Henry, aquesta equació pren la forma senzilla:

$$[25] \quad \Gamma_i = k_i c_i^0$$

En molts experiments de polarografia d'impulsos intervenen parts de la isoterma que són molt lluny del règim lineal. Aleshores, cal especificar la forma de la isoterma, per exemple isoterma de Langmuir o isoterma de Frumkin.

La densitat de corrent j està relacionada directament als balanços dels fluxos superficials de les espècies electroactives. Així, per al cas unidimensional la relació és

$$[26] \quad x = 0: \quad (j/nF) = \mp D_i (\partial c_i / \partial x) \pm (d\Gamma_i / dt)$$

amb els signes indicats a dalt per a $i = \text{Ox}$, i els indicats a baix per a $i = \text{Red}$.

Si la relació de transferència d'electrons (pas A o pas D de l'esquema model) és prou ràpida perquè la seva velocitat no afecti el senyal voltamperomètric (a l'escala de temps seleccionada), hom pot aplicar l'equació de Nernst a les concentracions d'Ox i de Red a la superfície de l'elèctrode,

$$[27] \quad c_{\text{ox}}^0 / c_{\text{Red}}^0 = \exp [nF(E - E_0) / RT]$$

així com també a Γ_{ox} i Γ_{red} amb el seu potencial normal corresponent. Si, d'altra banda, hi ha un cert grau d'irreversibilitat, l'equació de Nernst no s'aplica a la situació interfacial i s'han de plantejar equacions cinètiques de transferències d'electrons del tipus (11).

$$[28] \quad j/nF = -k_A \{c_{\text{ox}}^0 \exp(-\alpha_A \Phi_A) - c_{\text{Red}}^0 \exp[(1-\alpha_A)\Phi_A]\} \\ - k_D \{\Gamma_{\text{ox}} \exp(-\alpha_D \Phi_D) - \Gamma_{\text{Red}} \exp[(1-\alpha_D)\Phi_D]\}$$

on k_A i k_D són les constants de velocitat de les reaccions de transferència electrònica de les espècies dissoltes i adsorbides, respectivament (cal remarcar que són de dimensions diferents); α_A i α_D són els coeficients de transferència corresponents; Φ_A i Φ_D representen les funcions $nF(E - E_0) / RT$ i $nF(E - E_{0,\text{ads}}) / RT$, respectivament, essent $E_{0,\text{ads}}$ el potencial normal de la reacció redox en estat adsorbit (reacció D).

El pas següent és el de formular les condicions inicials i les condicions de contorn. Aquestes poden diferir d'un experiment a un altre. Aquí considerarem com a exemple el cas en què a la solució només hi ha present l'espècie Ox i en què l'elèctrode no està en contacte amb la solució abans del $t = 0$. Aleshores tenim, inicialment

$$[29] \quad t = 0, x \geq 0 : c_{\text{ox}} = c_{\text{ox}}^{\circ}, c_{\text{Red}} = 0 \\ \Gamma_{\text{ox}} = \Gamma_{\text{Red}} = 0$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty c_{\text{ox}} = c_{\text{ox}}^{\circ}, c_{\text{Red}} = 0$$

$$[30] \quad \text{NPP} \quad \text{DPP}$$

$$0 < t < t_0 \quad E = E_i \quad E = E_{\text{rampa}}$$

$$t_0 < t < t_0 + t_p \quad E = E_{\text{rampa}} \quad E = E_{\text{rampa}} - \Delta E$$

$$t > 0, x = 0 \quad j = \text{segons eq. [26], cas reversible; segons eq. [28],} \\ \text{cas quasi reversible}$$

transferència electrònica rev.: $c_{\text{ox}}^{\circ}/c_{\text{Red}}^{\circ}$ donada per eq. [27].
adsorció reversible: $\Gamma_{\text{ox}}, \Gamma_{\text{Red}}$ donats per eq. [24] o [25]

En NPP el potencial inicial E_i és escollit normalment ben positiu respecte E_{\circ} , de manera que en el període previ a l'impuls tenim: $c_{\text{ox}}^{\circ}/c_{\text{Red}}^{\circ} \rightarrow \infty, \Gamma_{\text{Red}} \rightarrow 0$ i $j \rightarrow 0$. El que resta de l'equació general és l'equació de flux per al transport difusional purament adsorbent de Ox.

L'equació general [26] fou escrita per a una situació de transport lineal, i així, pot ésser aplicada al cas d'un elèctrode estacionari pla. Per a altres geometries electròdiques hom arriba a expressions diferents. Per exemple, en el cas d'un elèctrode esfèric estacionari com el de gotes de mercuri estàtic (SMDE), les equacions [23] i [27] prenen la forma

$$[31] \quad \partial c_i / \partial t = D_i (\partial^2 c_i / \partial r^2) + 2(D_i / r) (\partial c_i / \partial r)$$

$$[32] \quad r = r_{\circ} ; (i/nF) = \mp D_i (\partial c_i / \partial r) \pm d\Gamma_i / dt$$

on r és la coordenada radial, i r_{\circ} , el radi de l'elèctrode. A la literatura electroquímica especialitzada es troben expressions per a altres geometries.

Han estat publicades solucions d'aquests sistemes d'equacions a diversos nivells i per a una diversitat de condicions. Contribucions importants són degudes a Flanagan *et al.* (12) (primeres simulacions dels principals efectes), a van Leeuwen *et al.* (13) (expressions analítiques quantitatives per al corrent límit de NPP), a Lovric (14) (simulació rigorosa de les ones completes de NPP i de DPP, incloent-hi complicacions com la de la irreversibilitat). Finalment, Puy, Mas i Sanz (15), i Gálvez *et al.* (16), han realitzat

descripcions generalitzadores i unificadores de la teoria. Ostryoung (17) ha fet comentaris crítics sobre el nombre potser massa alt de publicacions teòriques en aquest camp particular, la qual cosa no és sinó un reflex de la seva dificultat conceptual i de resolució.

5.3.2. Consideració simultània de la complexació i de l'adsorció electròdica

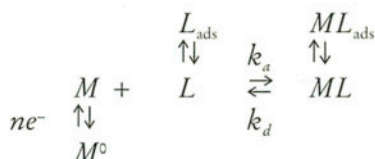
Com que l'adsorció del lligand i l'adsorció induïda dels ions metàl·lics són fenòmens molt generals (cas, per exemple, dels lligands macromoleculars presents en els medis naturals), hom ha realitzat intents diversos per a resoldre el problema de l'especiació per tècniques voltamperomètriques modernes, intents que adquireixen una significació major quan els sistemes naturals esdevenen objecte d'estudi detallat en connexió amb problemes ambientals (5, 18).

Les diverses tècniques voltamperomètriques modernes fan ús de diferents senyals d'excitació (figura 2) de formes especials dissenyades per a obtenir senyals de resposta amb més sensibilitat o amb més contingut d'informació i que treballen a escales de temps molt diferents, de manera que són diferentment sensibles als efectes cinètics esmentats, i una combinació adient de tècniques pot permetre l'estudi d'aquests efectes. El mateix concepte de reversibilitat electroquímica resulta ésser un concepte relatiu que depèn de l'escala de temps d'observació emprada.

Els casos possibles d'adsorció són molt variats, i un estudi general de tots ells surt fora de la capacitat, i potser també de l'interès, dels electroquímics. Hi ha, però, uns quants casos particulars que sí que posseeixen un interès patent, i hom intenta de resoldre'ls. Tres casos diferents d'adsorció immediatament distingibles són *a*) l'espècie que és adsorbida a l'elèctrode, *X*, és no electroactiva i no complexant; *b*) l'espècie adsorbida *Z* és electroactiva, i *c*) l'espècie adsorbida *L* no és electroactiva però és complexant i reaccionarà amb l'ió metàl·lic *M* i donarà el complex *ML* (adsorció induïda). Aquest és el cas que majorment ens interessa en aquest estudi, el de l'adsorció lligada a la complexació. Si la constant d'estabilitat d'aquest complex en solució no és gaire gran, i en canvi ho és la constant de l'equilibri d'adsorció, l'espècie *ML* pràcticament no existeix en solució i sí només a l'estat adsorbit. *M* i *ML* sofreixen difusió

vers l'èlectrode; si l'equilibri de formació del complex és molt ràpid (complex làbil), el transport per difusió pot ésser calculat a partir de la concentració total d'ió metàl·lic fent ús d'un únic coeficient de difusió mitjà \bar{D} , que és en realitat la mitjana dels coeficients individuals, ponderada segons la proporció relativa de cadascuna de les espècies. Estem tractant ara aquest cas com si es formés un sol complex ML i no una sèrie de complexos successius ML_n ; la formació d'un sol complex és bàsicament el cas en sistemes naturals que tenen concentracions molt petites, i, en particular, en sistemes amb lligands macromoleculars polielectròlits, en els quals hom representa per L la unitat monomèrica que forma amb l'ió metàl·lic el complex 1:1.

El model teòric que pren en consideració el darrer cas d'adsorció indicat és:



Aquest model ha estat resolt teòricament en condicions restringides i evitant el problema de l'adsorció, per a reaccions de complexació en sistemes aquàtics naturals, per de Jong *et al.* (6). La solució analítica general no sempre és possible; encara és més difícil si l'ió metàl·lic lliure no és l'única espècie electroactiva, sinó que el complex adsorbit també és reduïble. Hom discutirà més endavant alguns dels intents fets per a trobar una solució general al problema en presència d'adsorció. Ara bé, per a començar a atacar aquest problema hom ha seguit dos tipus d'orientació: *a*) l'atac experimental, i *b*) l'atac numèric.

La descripció dels enfocaments de tipus experimental es troba fora de l'abast d'aquest treball. No obstant això, podem dir que hom ha intentat d'arribar als resultats buscats a base de sotmetre les dades experimentals obtingudes a diferents nivells de concentració i a diferents raons metall/ligand a una correcció adient que n'elimini els efectes de l'adsorció, i de tractar a continuació els grups de dades corregides mitjançant les equacions clàssiques de DeFord i Hume o anàlogues. Per realitzar la correcció exigida han d'ésser coneguts no solament el tipus vàlid d'isoterma d'adsorció sinó

també els valors numèrics dels paràmetres pertinents. Si no ho són, cas que es dona molt sovint, llur determinació prèvia sol exigir un esforç considerable. Alguns intents que han estat realitzats (19) d'aplicar aquest tipus de correcció a dades voltamperomètriques (DPP) relatives a alguns processos de complexació dels quals era ben conegut el comportament adsorció han donat resultats que no han estat plenament satisfactoris.

Un altre enfocament de tipus experimental, que equival a corregir també les dades pels efectes assignables a l'adsorció, aprofita les grans diferències existents entre les diverses tècniques voltamperomètriques en els intervals de temps t_m emprats per a mesurar el senyal elèctric (i també en el temps de mostra t_s), així com la possibilitat que algunes de les tècniques proporcionen (per exemple, DPP i NPP) de controlar estretament el temps t_w de contacte de la solució amb l'elèctrode abans de mesurar el senyal, que és el temps disponible per a produir-se l'adsorció. Per a més detalls hom remet els interessats a les referències originals (20-22).

Acabem de descriure molt breument alguns punts de l'enfocament purament experimental; sembla, però, que l'atac o enfocament numèric del problema en qüestió, el tractament de les dades voltamperomètriques relatives a reaccions de complexació en presència d'adsorció, hauria d'ésser més prometedor. Com ja hem dit, la formulació teòrica d'un procés electròdic amb adsorció de reactant ha estat estudiada àmpliament, especialment en el cas de la polarografia impulsional normal (NPP). No obstant això, hom no disposa de cap marc teòric general adequat al cas aquí plantejat de processos electròdics acoblats a cinètiques homogènies de complexació. La resolució analítica general de les equacions implicades sembla que no és possible; la resolució ha d'abordar-se, doncs, per simulació digital (per resolució numèrica de les equacions diferencials en derivades parcials). Quan aquest mètode es porta a la pràctica, amb molta freqüència es presenten dificultats greus, perquè el resultat obtingut és inestable (el mínim obtingut en el procés iteratiu de minimització dels residuals pot ésser només aparent, la superfície de resposta potser adoptant la forma de sella de muntar), perquè el temps de càlcul s'allarga desorbitadament, o per altres raons. El mètode implica adoptar hipòtesis relatives al tipus d'isoterma d'adsorció (Langmuir, Frumkin, o altres) i refinar per iteració els valors dels paràmetres d'adsorció (que poden ésser a llur torn funció del potencial aplicat), dels paràmetres electroquímics i

de les constants de l'equilibri (o dels equilibris) de complexació. Les dimensions formidables del problema es redueixen quan hom introdueix les tres restriccions següents: *a*) el lligand és present en un bon excés, *b*) el sistema és electroquímicament reversible, i *c*) les cinètiques d'associació i de dissociació són prou ràpides per a mantenir en tot el sistema les concentracions d'ió metàl·lic i de complex que corresponen a la situació de l'equilibri químic. Aquesta situació, amb aquestes restriccions, rep la denominació d'«el cas làbil»; aquest cas admet un tractament matemàtic basat en l'extensió del formalisme desenvolupat per Reinmuth i Balasubramanian (23) i per Puy, Mas, *et al.* (15, 24). En efecte, aquestes restriccions permeten transformar el problema matemàtic en un de variables separables, que hom pot resoldre emprant el mètode de transformació de Laplace. Aquesta tècnica és molt útil perquè permet d'obtenir expressions analítiques, exactes i aproximades, i interpretar bé alguns casos límit, i perquè facilita l'ús de procediments d'optimització per a obtenir els valors dels paràmetres físics del model. (Per a aplicar el mètode de transformació de Laplace no és totalment necessària la tercera restricció; els autors, però, la mantenen per conservar un paral·lelisme amb el cas sense adsorció tractat per de Jong *et al.* [6].)

A partir del tractament teòric desenvolupat per al cas sense complexació (15), introduint en el model la formació de complexos làbils, es pot veure (25-27) que la solució matemàtica del problema correspon a la solució del següent sistema d'equacions diferencials

$$[33] \quad \frac{\partial c_{M^e}}{\partial t} = D_{M^e} \frac{\partial^2 c_{M^e}}{\partial x^2}$$

$$[34] \quad \frac{\partial c_M}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 c_M}{\partial x^2} + k_a c_{ML} - k_d c_M c_L$$

$$[35] \quad \frac{\partial c_{ML}}{\partial t} = D_{ML} \frac{\partial^2 c_{ML}}{\partial x^2} + k_a c_M c_L - k_d c_{ML}$$

amb les següents condicions inicials:

$$[36] \quad t = 0, \quad \forall x > 0; \quad c_M = c_M^0; \quad c_L = c_L^0; \quad c_{ML} = c_{ML}^0; \quad c_{M^e} = 0$$

$$[37] \quad t = 0, \quad \Gamma_{ML} = \Gamma_L = 0$$

i les següents condicions de contorn

$$* x \rightarrow \infty$$

$$[38] \quad c_M = c_M^0; \quad c_L = c_L^0; \quad c_{ML} = c_{ML}^0; \quad \forall t$$

$$* x \rightarrow -\infty$$

$$[39] \quad c_{M^0} = 0; \quad \forall t$$

$$* x \rightarrow 0$$

$$[40] \quad \frac{c_M(0, t)}{c_{M^0}(0, t)} = \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E(t) - E_0) \right\}$$

$$[41] \quad D_M \left(\frac{\partial c_M}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{M^0} \left(\frac{\partial c_{M^0}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$$

$$[42] \quad D_{ML} \left(\frac{\partial c_{ML}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{d\Gamma_{ML}}{dt}$$

$$[43] \quad \Gamma_{ML}(t) = f \{ c_{ML}(0, t), c_L^0 \}$$

$$[44] \quad \Gamma_L(t) = f \{ c_{ML}(0, t), c_L^0 \}$$

on c_p , c_p^0 , D_i i Γ_i són, respectivament, la concentració, la concentració en el si de la solució, el coeficient de difusió i l'excés superficial sobre l'electrode en el temps t de les espècies i . L'equació [33] prové de la difusió de M^0 en el mercuri de l'electrode, que també hom suposa controlada per difusió plana semiinfinita. Les equacions [43] i [44] representen el tipus d'isoterma d'adsorció.

La hipòtesi de sistema làbil condueix a

$$[45] \quad K' \equiv Kc_L^0 = \frac{c_{ML}(x, t)}{c_M(x, t)} \quad \forall x, t$$

on K és la constant d'estabilitat del complex i $c_L(x, t)$ ha estat substituït per c_L^* d'acord amb la hipòtesi d'excés del lligand (condició a), que permet ignorar el transport de L .

Amb aquestes condicions el sistema d'equacions diferencials es pot desacoblar per a les variables c_M i c_{ML} . Seguint la metodologia de D'Alembert i introduint la definició $c_T = c_M + c_{ML}$ podem transformar el sistema en el següent,

$$[46] \quad \frac{\partial c_{M^*}}{\partial t} = D_{M^*} \frac{\partial^2 c_{M^*}}{\partial x^2}$$

$$[47] \quad \frac{\partial c_T}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2}$$

on \bar{D} , com ja s'havia indicat anteriorment, és el coeficient de difusió mitjà del sistema:

$$[48] \quad \bar{D} \equiv \frac{D_M c_M + D_{ML} c_{ML}}{c_M + c_{ML}} = \frac{D_M + D_{ML} K'}{1 + K'}$$

i les condicions de contorn (equacions [40], [41] i [42]) per a qualsevol $t > 0$ es transformen en:

$$[49] \quad \frac{c_T(0, t)}{c_{M^*}(0, t)} = (1 + K') \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E(t) - E_0) \right\}$$

$$[50] \quad \bar{D} \left(\frac{\partial c_T(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{M^*} \left(\frac{\partial c_{M^*}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{d\Gamma_{ML}}{dt}$$

Així, hom pot escriure la solució general de l'ona polarogràfica ($i = f(E)$), (o funció de resposta de la NPP), en el supòsit de transferència reversible de càrrega, de la forma

$$[51] \quad I_{NPP} = nFA \left(\frac{\delta}{1 + \delta} \right) \left\{ \sqrt{\frac{\bar{D}}{\pi}} \left[\frac{c_T^*}{\sqrt{t_d}} + \frac{c_T(0, t_0)}{\sqrt{t_p}} - \int_0^{t_0} \frac{c_T'(0, \tau)}{\sqrt{t_d - \tau}} d\tau \right] - \left(\frac{d\Gamma_{ML}}{dt} \right)_{t=L_d} \right\}$$

on les primes (') representen la derivada de la funció respecte al temps, i t_d i t_p són el temps de vida de la gota i de durada de l'impuls, respectivament. El temps t_0 es defineix com el temps de preimpuls ($t_0 = t_d - t_p$), considerant l'origen de temps al principi de cada gota.

El terme δ present a l'equació general de l'ona és una funció del potencial, típica d'una ona polarogràfica reversible (sigmoide) definida en la forma:

$$[52] \quad \delta(t) \equiv \sqrt{\frac{D_M^o}{D}} \frac{1}{[1 + K']} \exp \left\{ -\frac{nF}{RT} (E(t) - E_0) \right\}$$

Finalment, el terme $c_T(0, t_0)$ és la concentració al voltant de la superfície de l'elèctrode que satisfà la següent equació integral,

$$[53] \quad \Gamma_{ML}(t) = \left(2\sqrt{\frac{\bar{D}}{\pi}} \right) \left\{ c_T^o \sqrt{t} - \frac{1}{2} \int_0^t \frac{[1 + \delta(\tau)] c_T(0, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau \right\}$$

que hom pot resoldre combinant-la amb una isoterma d'adsorció, per exemple, la isoterma de Langmuir, tant per al lligand L com per al complex ML . S'ha de dir que aquest tipus d'isoterma presenta l'avantatge de contenir un petit nombre de paràmetres i permet estendre els resultats qualitius obtinguts a altres tipus d'isotermes. Així doncs, les equacions [43] i [44] es poden escriure, respectivament, de la forma

$$[54] \quad \theta_L(t) = \frac{K_L c_L^o}{1 + K_L c_L^o + K_{ML} c_{ML}(0, t)}$$

$$[55] \quad \theta_{ML}(t) = \frac{K_{ML} c_{ML}(0, t)}{1 + K_L c_L^o + K_{ML} c_{ML}(0, t)}$$

on $\theta_i(t) = \Gamma_i(t) / \Gamma_m$ és el recobriment de l'espècie i (L i ML), i Γ_m és la concentració superficial màxima mitjana d'ambdues espècies. K_L i K_{ML} són els coeficients d'adsorció de L i ML , respectivament, que hom pot suposar, en primera aproximació, independents del potencial aplicat.

Considerant que l'equació [53] depèn de $c_T(0, t)$, hom pot escriure una relació entre Γ_{ML} i $c_T(0, t)$. Fent ús de la condició $c_T = c_M + c_{ML}$ i de la constant d'equilibri que es deriva de la hipòtesi de labilitat (equació [45]), l'equació [55] es transforma en

$$[56] \quad \theta_{ML}(t) \equiv \frac{\Gamma_{ML}(t)}{\Gamma_m} = \frac{\tilde{K}_{ML} c_T(0, t)}{1 + K_L c_L^* + \tilde{K}_{ML} c_T(0, t)}$$

on:

$$[57] \quad \tilde{K}_{ML} \equiv K_{ML} \frac{K'}{1 + K'}$$

Substituint el valor de Γ_{ML} donat per l'equació [56] en l'equació [53], s'obté una equació integral no lineal per a la funció $c_T(0, t)$ que es pot resoldre mitjançant procediments numèrics, anàlogament al cas d'adsorció de reactiu en polarografia normal d'impulsos.

És interessant fer notar que en absència d'adsorció aquesta equació es redueix a l'expressió simplificada,

$$[58] \quad I_{NPP} = \frac{\delta}{1 + \delta} \left\{ nFA \frac{c_T^* \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t_p}} \right\}$$

que és coincident amb la que s'obté en el model de van Leeuwen *et al.* (5), com era lògic esperar. L'anàlisi del potencial de semionia mitjançant el model proposat en absència d'adsorció també proporciona una equació idèntica a la trobada per van Leeuwen *et al.*:

$$[59] \quad \frac{nF}{RT} \Delta E_{1/2} = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right) - \ln(1 + K')$$

En l'anàlisi segons Cottrell (I_{lim} vs $t_p^{-1/2}$) del corrent límit, hom observa que els efectes de la complexació i de l'adsorció són similars en un aspecte: fan disminuir els valors de I_{lim} sense que es perdi la linealitat, és a dir, s'obté una recta de pendent menor. Per tant, en presència d'adsorció, el valor de la constant d'estabilitat K obtingut emprant dades derivades exclusivament de I_{lim} o altres magnituds del tipus Cottrell resulta més alt que l'obtingut si es té en compte l'adsorció.

Atès que els efectes de la complexació (mesurats per K) i els de l'adsorció (mesurats per K_{ML}) sobre el comportament experimental són tan semblants, l'ajust no lineal de l'equació general [51] als valors experimentals dels corrents límit pot resultar incòmode i ambigu. Quan coexisteixen adsorció i complexació caldrà doncs analitzar conjuntament tota l'ona polarogràfica NPP completa, mitjançant un estudi de simulació de la seva dependència paramètrica, fent ús directament de l'equació [51].

Hom pot deduir així separatament els efectes que l'adsorció del lligand, l'adsorció induïda del complex i la complexació, exerceixen sobre la forma i posició de la corba de resposta obtinguda per NPP.

Tot i que l'aplicació del model descrit a sistemes experimentals rendeix resultats satisfactoris, també presenta l'inconvenient que exigeix la realització de càlculs llargs per iteració mitjançant ordinadors de potència elevada. És per això que en alguns casos pot ser interessant disposar d'equacions analítiques aproximades que permetin d'obtenir, si no tota, una bona part de la informació que proporcionaria el model rigorós però fent servir un procediment de càlcul més senzill i ràpid (28).

Així, l'anàlisi de l'equació rigorosa general mostra que per a unes condicions experimentals y voltamperomètriques donades, la representació de la intensitat en funció del potencial és el producte d'una sigmoide per la suma d'un primer terme constant, independent del potencial, i un segon terme que sí que depèn del potencial i que és el responsable de l'aparició del pic. D'aquesta manera, és possible descompondre la intensitat total en suma d'un component sigmoide i un component de pic:

$$[60] \quad I_{\text{NPP}} = (I_{\text{NPP}})_{\text{sigm}} + (I_{\text{NPP}})_{\text{pic}}$$

$$[61] \quad (I_{\text{NPP}})_{\text{sigm}} \equiv \frac{c(K)e^{ax}}{1 + c(K)e^{ax}} \{(I_{\text{NPP}})_{\text{lim}}\}$$

$$[62] \quad (I_{\text{NPP}})_{\text{pic}} \equiv \frac{c(K)e^{ax}}{1 + c(K)e^{ax}} \left\{ -nFA \left(\frac{d\Gamma_{ML}}{dt} \right)_{t=td} \right\}$$

on $(I_{\text{NPP}})_{\text{lim}}$ és la intensitat límit, a és el factor nF/RT , x és l'increment del potencial respecte al potencial d'equilibri canviat de signe i $c(K)$ és una funció de la constant K , definida en la forma

$$[63] \quad c(K) \equiv \sqrt{\frac{D_{M^p}}{D_M}} \frac{1}{\sqrt{(1 + \varepsilon K')(1 + K')}}$$

on ε és la raó entre els coeficients de difusió del complex i del metall lliure ($= D_{ML}/D_M$).

Arribats a aquest punt, és interessant remarcar que l'expressió del component sigmoide és analítica i independent de qualsevol hipòtesi sobre l'adsorció, ja que la intensitat límit pot ser determinada experimentalment. En canvi, en l'expressió del component de pic apareix un terme que hom ha de calcular numèricament postulant una determinada isoterma d'adsorció (en el nostre cas, tipus Langmuir). Com que la constant K és el paràmetre de major interès analític, hom podria portar a terme l'ajust de tota l'ona expressant el component sigmoide en la mateixa forma que en el model rigorós i el component de pic com una expressió semiempírica amb paràmetres ajustables sense significat físic. D'aquesta manera, com a canvi per no obtenir informació sobre l'adsorció, es fa possible el càlcul de K d'una forma molt més senzilla i ràpida, que hom pot portar a terme mitjançant un ordinador personal.

Després de provar diverses possibilitats, hom va decidir utilitzar per al component de pic la fórmula

$$[64] \quad (I_{\text{NPP}})_{\text{pic}} = \frac{ce^{ax}}{1 + ce^{ax}} \{-\beta\} + \frac{qe^{ax}}{1 + qe^{ax}} \left\{ \beta + \frac{re^{ax}}{(1 + se^{ax})^2} \right\}$$

amb la qual cosa l'expressió de la intensitat global queda en la forma

$$[65] \quad I_{\text{NPP}} = \frac{ce^{ax}}{1 + ce^{ax}} \{(I_{\text{NPP}})_{\text{lim}} - \beta\} + \frac{qe^{ax}}{1 + qe^{ax}} \left\{ \beta + \frac{re^{ax}}{(1 + se^{ax})^2} \right\}$$

on els paràmetres ajustables β , q , r , i s no tenen significat físic i el paràmetre c seria una estimació de la variable $c(K)$ del model rigorós que dóna el valor de la constant K .

Amb la intenció de comprovar la validesa d'aquesta aproximació, hom ha portat a terme un estudi exhaustiu, ajustant l'equació semiempírica a polarogrames simulats a partir del model rigorós i comparant els valors de c obtinguts en l'ajust amb els valors de $c(K)$ emprats en la simulació. També hom ha comparat els valors de K obtinguts mitjançant l'aplicació d'ambdós mètodes a polarogrames experimentals. En tots dos casos, els resultats indiquen que l'apro-

ximació és correcta sempre que l'alçada del pic no sigui molt més gran que la intensitat límit, la qual cosa pot ser aconseguida experimentalment variant el temps d'impuls o la concentració de lligand.

5.4. CONCLUSIÓ

La interpretació de les corbes voltamperomètriques de resposta en medis que contenen ions metàl·lics a nivells de concentració baixos i lligands macromoleculars, requereix models teòrics molt elaborats. La formulació d'aquests models es troba en una fase de millora progressiva, però són encara necessaris ulteriors progressos. Entre els punts que requereixen d'esforços teòrics i experimentals hom pot indicar:

1. L'estudi de l'efecte de la relació metall/ligand, i en especial la consideració de concentracions baixes (respecte a l'ió metàl·lic) del lligand, és a dir, l'incompliment de la hipòtesi d'excés de lligand. Aquest punt ha estat abordat darrerament, però la seva discussió cau fora de l'abast d'aquest treball (29, 30).
2. L'extensió dels avenços teòrics i experimentals a altres tècniques com la polarografia impulsional diferencial, polarografia impulsional inversa (31) i voltamperometria de redissolució anòdica.
3. L'estudi teòric més profund de l'efecte de l'heterogeneïtat fisicoquímica dels complexants macromoleculars naturals (32).
4. L'extensió del model a partícules, ja sigui en suspensió o en dispersió col·loïdal (33).

REFERÈNCIES

1. J. J. LINGANE (1941). *Chem. Revs.*, **29**, 1.
2. D. D. DEFORD i D. N. HUME (1951). *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5321.
3. H. IRVING (1960). A: I. S. Longmuir [ed.], *Advances in Polarography*. Oxford: Pergamon Press, p. 42-47.
4. I. LEDEN (1941). *Z. Phys. Chem.*, **188**, 160.

5. H. P. VAN LEEUWEN, R. CLEVEN i J. BUFFLE (1989). *Pure Appl. Chem.*, **61**, 255.
6. H. G. DE JONG, H. P. VAN LEEUWEN i K. HOLUB (1987). *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 1, 6; **235**, 1.
7. H. P. VAN LEEUWEN, H. G. DE JONG i K. HOLUB (1989). *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 213.
8. M. ESTEBAN, H. G. DE JONG i H. P. VAN LEEUWEN (1990). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 75.
9. J. M. DÍAZ-CRUZ, C. ARIÑO, M. ESTEBAN i E. CASASSAS (1992). *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 33.
10. H. P. VAN LEEUWEN, M. LOVRIC i J. BUFFLE (1992). *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1015.
11. M. LOVRIC (1986). *J. Electroanal. Chem.*, **197**, p. 49.
12. J. B. FLANAGAN, F. C. ANSON, K. TAKAHASHI i A. YAMADA (1976). *J. Electroanal. Chem.*, **67**, 253; J. B. FLANAGAN, K. TAKAHASHI i F. C. ANSON (1977). *J. Electroanal. Chem.*, **81**, 261; **85**, 357.
13. H. P. VAN LEEUWEN (1982). *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 201; H. P. VAN LEEUWEN, M. SLUYTERS-REHBACH i K. HOLUB (1982 i 1985). *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 13; **191**, 293; K. HOLUB i H. P. VAN LEEUWEN (1984 i 1985). *J. Electroanal. Chem.*, **162**, 55; **191**, 281.
14. M. LOVRIC (1983 i 1984). *J. Electroanal. Chem.*, **153**, 1; **170**, 33; **181**, 35; S. KOMORSKY-LOVRIC i M. LOVRIC (1985 i 1989). *Electrochim. Acta*, **30**, 1143; *J. Electroanal. Chem.*, **190**, 1; M. LOVRIC (1987). *J. Electroanal. Chem.*, **218**, 77; **223**, 271.
15. J. PUY, F. MAS, F. SANZ i J. VIRGILI (1985). *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 27; **183**, 41; **183**, 57; **183**, 73.
16. J. GÁLVEZ i S. M. PARK (1989). *J. Electroanal. Chem.*, **263**, 257; **263**, 269; J. GÁLVEZ, M. L. ALCARAZ i S. M. PARK (1989). *J. Electroanal. Chem.*, **263**, 293; **266**, 1.
17. J. G. OSTERYOUNG i M. M. SCHREINER (1988). *CRC Crit. Revs. Anal. Chem.*, **19**, S1.
18. J. BUFFLE (1988). *Complexation Reactions in Aquatic System, An Analytical Approach*. Chichester: Ellis-Horwood.
19. M. ESTEBAN i E. CASASSAS. [Resultats no publicats]
20. F. L. GRETER, J. BUFFLE i W. HAERDI (1979). *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 211; J. BUFFLE i F. L. GRETER (1979). *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 231; J. BUFFLE, F. L. GRETER, G. NEMBRINI, J. PAUL i W. HAERDI (1976). *Z. Anal. Chem.*, **282**, 339.

21. J. M. SEQUARIS i M. ESTEBAN (1990). *Electroanalysis*, **2**, 35.
22. J. M. SEQUARIS i P. VALENTA (1987). *J. Electroanal. Chem.*, **227**, 11.
23. W. K. REINMUTH i K. BALASUBRAMANIAN (1972). *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 79; **38**, 293.
24. E. GUAUS, F. MAS, J. PUY i F. SANZ (1987). *J. Electroanal. Chem.*, **224**, 1; J. PUY, M. PLA, F. MAS i F. SANZ (1988). *J. Electroanal. Chem.*, **241**, 89.
25. F. MAS, J. PUY, J. M. DÍAZ-CRUZ, M. ESTEBAN i E. CASASSAS (1992). *J. Electroanal. Chem.*, **326**, 299.
26. J. PUY, F. MAS, J. M. DÍAZ-CRUZ, M. ESTEBAN i E. CASASSAS (1992). *J. Electroanal. Chem.*, **328**, 271.
27. J. PUY, F. MAS, J. M. DÍAZ-CRUZ, M. ESTEBAN i E. CASASSAS (1992). *Anal. Chim. Acta*, **268**, 261.
28. F. MAS, J. PUY, J. M. DÍAZ-CRUZ, M. ESTEBAN i E. CASASSAS (1993). *Anal. Chim. Acta*, **273**, 297.
29. J. PUY, S. SALVADOR, J. GALCERÁN, M. ESTEBAN, J. M. DÍAZ-CRUZ i F. MAS (1993). *J. Electroanal. Chem.*, **360**, 1.
30. J. PUY, J. GALCERÁN, J. SALVADOR, J. CECILIA, M. ESTEBAN, J. M. DÍAZ-CRUZ i F. MAS (1994). *J. Electroanal. Chem.* **374**, 223.
31. J. GALCERÁN, D. RENÉ, J. SALVADOR, J. PUY, M. ESTEBAN i F. MAS (1994). *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 307.
32. M. FILELLA, J. BUFFLE i H. P. VAN LEEUWEN (1990). *Anal. Chim. Acta*, **232**, 209.
33. J. M. DÍAZ-CRUZ, J. H. A. M. WONDERS i H. P. VAN LEEUWEN (1995). *Electroanalysis*, **7**, 1143; J. M. DÍAZ-CRUZ, J. H. A. M. WONDERS, H. G. DE JONG i H. P. VAN LEEUWEN (1994). *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 127.