



Centenario de la Polarografía y el Electroanálisis en Gota de Mercurio: Cronología, Aplicaciones y Futuro

David García-Bassoco,¹ Bernardo A. Frontana-Uribe.^{1,2*}

¹ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM, Toluca, Edo. México, México.

² Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad de México, México. bafrontu@unam.mx

Cite este artículo así:

APA: García-Bassoco, D. Frontana-Uribe, B. (2022). Centenario de la Polarografía y el Electroanálisis en Gota de Mercurio: Cronología, Aplicaciones y Futuro *Quimiofilia*, 1, (2) 17-21.

DOI: <https://doi.org/10.56604/qfla2022121721>

ACS: García-Bassoco, D.; Frontana-Uribe, B., M. *Quimiofilia*, 2022, 1, 2, 17-21.

DOI: <https://doi.org/10.56604/qfla2022121721>

Recibido: septiembre 20, 2022

Aceptado: noviembre 11, 2022

Publicado: Noviembre 30, 2022

www.quimiofilia.com ISSN: 2683-2364 Registro IMPI: 2052060 QUIMIOFILIA Reserva de derechos al uso exclusivo 2022: 04-2019-062013201300-203

Introducción

Durante los últimos 100 años se ha explorado, utilizado e innovado en el campo de la electroquímica analítica, lo cual ha permitido el desarrollo de sensores para detectar múltiples contaminantes en concentraciones de partes por millón (ppm) y partes por billón (ppb).¹ Nada de esto sería posible sin la contribución del Profesor Jaroslav Heyrovský (1890 – 1967) quien, el 10 de febrero de 1922 realizó el descubrimiento de su vida, la existencia que hay entre la corriente eléctrica y la concentración de un analito electroactivo. Encontró y estudió la relación que existe entre la corriente eléctrica en una gota de mercurio al mantener un voltaje constante con la concentración de una especie electroactiva. Esto desató una ola de investigaciones relacionadas a la detección electroquímica, específicamente con la ayuda del mercurio, el cual tiene propiedades electroquímicas únicas. Entre estas propiedades está su alto nivel de sensibilidad ($\approx 10^{-7}$ mol L⁻¹), su capacidad de formar amalgamas con múltiples elementos,² pero sobre todo, permite alcanzar la energía de reducción de muchos compuestos, entre los que se destacan los compuestos orgánicos y algunos inorgánicos. El descubrimiento de la polarografía hizo que el profesor Heyrovský fuese galardonado con el Premio Nobel de Química en 1959. En el presente año se festejan los 100 años de este descubrimiento trascendental en la electroquímica analítica. Por ello, esta contribución pretende recordar tal hallazgo con una breve descripción de la técnica, las aplicaciones y el futuro de estas.

Cronología

Para poder hablar sobre la polarografía, hay que adentrarse en la historia de la electroquímica, comenzando con la electricidad misma. Se han encontrado registros de su existencia desde el año 150 A.C. en Mesopotamia en celdas construidas con hierro y cobre,³ pero al dar un salto temporal hasta 1831 encontramos uno de los avances más importantes en el campo del uso de la electricidad enfocada a la química, el establecimiento de las leyes de Faraday,⁴ entre las que se encuentra la relación entre la corriente eléctrica y la cantidad de sustancia electrolizada. Más adelante, en 1889, el

profesor alemán Walther Hermann Nernst (1864 – 1941) contribuyó de manera importante al campo, al desarrollar la ecuación que describe el comportamiento del potencial electroquímico de un electrodo fuera de las condiciones estándar de trabajo en el equilibrio y su relación con su cambio de concentración en la disolución. Por otra parte, el físico luxemburgués Jonas Ferdinand Gabriel Lippmann (1845 – 1921) estudió los fenómenos superficiales del mercurio contenido en un capilar, al imponer un potencial eléctrico (voltaje) en presencia de un electrolito, a esto se le llamó electrocapilaridad.⁵

1. Barek, J., Zima, J. Eighty Years of Polarography - History and Future, *Electroanal*, 2003,15, 467 – 472 DOI: 10.1002/elan.

2. Heyrovsky, M., Ninety years of polarography, *The Chem. Rec.*, 2022,12, 14 – 16 DOI: 10.1002/tcr.201200001.

3. Keyser, P. T., The purpose of the Parthian Galvanic Cells: A first-century A.D. Electric Battery used for analgesia, *J. Near East. Stud.*, 1993, 52 (2) 81 – 98

4. Chang, R., Thoman, J. *Physical chemistry for the chemical sciences*, University Science Books, 2014.

5. Heyrovsky, J. *Principles of polarography*, Academic press, 1965.



Figura 1. Prof. Jaroslav Heyrovský (20 Diciembre 1890 – 27 Marzo 1967).⁶

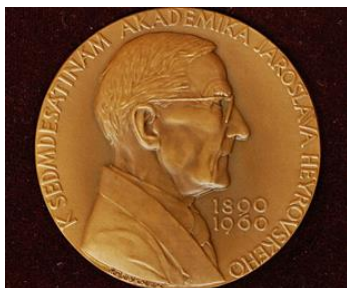


Figura 2. Medalla conmemorativa del Premio Nobel en Química 1959. Exhibida en el museo nacional en Praga, República Checa.



Figura 3. Instituto J Heyrovsky inaugurado en 1972 en Praga, República Checa.⁷

Estos descubrimientos pavimentaron el camino hacia uno nuevo que aconteció en 1922, cuando el Profesor Jaroslav Heyrovský realizó la primera polarografía empleando un sistema de goteo de mercurio fabricado por él mismo, acoplado a un sistema de control de potencial y medición de manera simultánea de la corriente eléctrica. En ese entonces el análisis de metales en estado elemental se realizaba por el pesado de gota de mercurio, debido a la capacidad del mercurio de formar amalgamas con ellos. Pero al mantener un potencial eléctrico suficientemente negativo y creciente en un electrodo capilar donde fluían gotas de mercurio, este genera una respuesta en corriente muy peculiar y proporcional a la concentración de iones metálicos en disolución. Este desarrollo experimental culminó con la fabricación de un polarógrafo comercial desarrollado por el profesor Heyrovsky con ayuda de su colega el Profesor Masuro Shikata (1895–1964) saliendo a la venta en 1925.⁸ De forma que, otros laboratorios pudieron hacer uso de esta poderosa técnica, iniciando lo que hoy se conoce como electroquímica analítica (Figura 4).

La técnica de polarografía clásica se basa en el crecimiento de una gota de mercurio (prácticamente esférica de ≈ 1 mm de diámetro) que fluye a través de un capilar. Esta crece hasta que, por su peso, ya no puede ser soportada por la tensión superficial del mercurio y entonces cae a la disolución de trabajo (Figura 5a). El mercurio se encuentra conectado a un sistema que controla el potencial eléctrico el cual cambia con el tiempo de manera negativamente creciente, mientras se registra la corriente eléctrica que fluye por el electrodo mostrando el perfil de corriente de la Figura 5b. Cada gota es un nuevo electrodo donde es impuesto a un potencial eléctrico distinto y que, a su vez, al caer a la disolución, producirá una respuesta diferente. El comportamiento de la corriente durante estos experimentos está definido en el trabajo del Profesor Dionýz Ilkovic (1907–1980) quién estableció la ecuación que permite predecir matemáticamente la corriente máxima (inserto de la Figura 5c) de un proceso electroquímico en este electrodo.^{9,10} Las señales observadas son ondas caracterizadas por una meseta de corriente (i_d) y esta es proporcional a la concentración (Figura 5c).

La polarografía clásica cuenta con variantes, en las cuales se usa también el electrodo de gota de mercurio, pero la manera de imponer el potencial eléctrico en el mercurio cambia y por lo tanto la respuesta en corriente eléctrica también cambiará. A la polarografía clásica también se le conoce como *polarografía de corriente directa*, ya que el voltaje se impone en el mercurio y al momento al que cae la gota a la disolución, se mide directamente la corriente

6. Heyrovsky, J. *Principles of polarography*, Academic press, 1965.

7. J. Heyrovsky Institute of physical chemistry home page. <https://www.jh-inst.cas.cz/> (acceso 2022-09-19).

8. Karl-Heinz, L., Kalcher, K., History of electroanalytical methods, *Electroanal.*, 2010, 22 (17-18) 1937 – 1946 DOI: 10.1002/elan.201000087

9. Bard, A. J.; Faulkner, L., White, H., Polarography, pulse voltammetry and square wave voltammetry. In *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*, Ed. Wiley; John Wiley & Sons, 2022; pp 355 – 388.

10. a) Cerdá, V. Polarography. In *Encyclopedia of analytical science*; Ed. Elsevier, 2005. b) Wang, J., Lu, J., Hocesvar, S., Farias, P., Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry, *Anal. Chem.*, 2000, 72 (14) 3218 – 3222 DOI: 10.1021/ac000108x

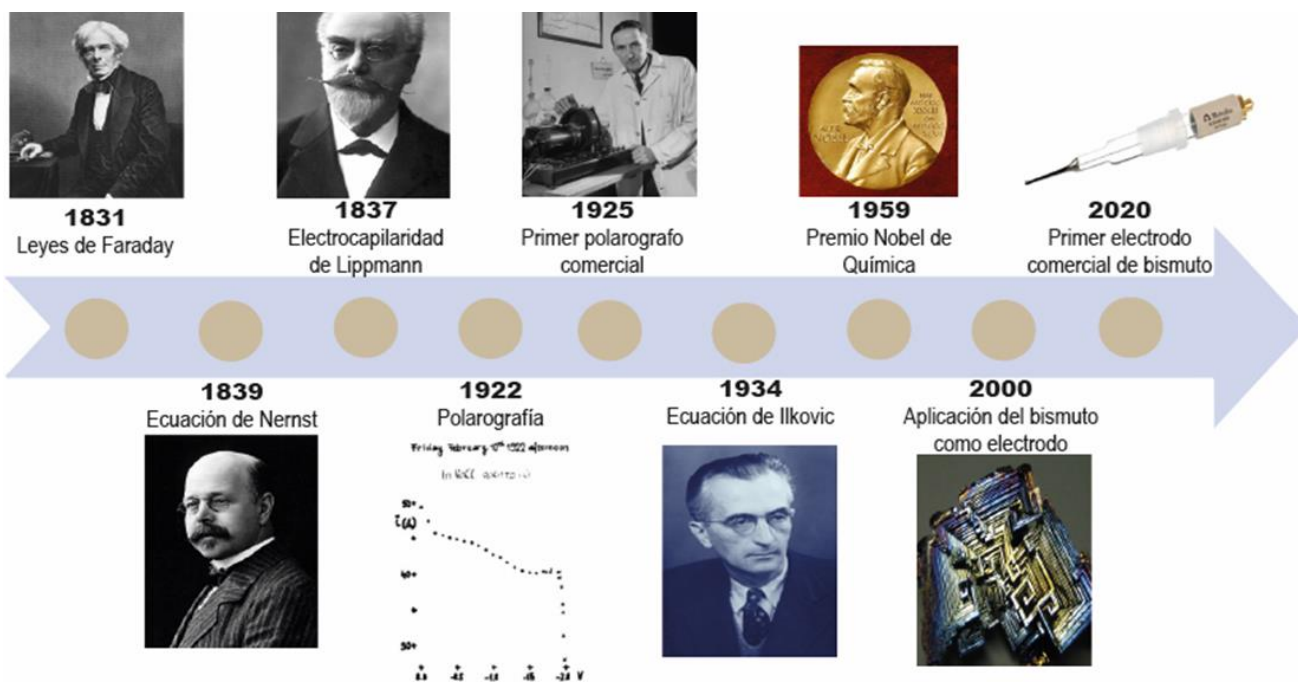


Figura 4. Cronología de avance de la electroquímica y la polarografía. Imagen propia.

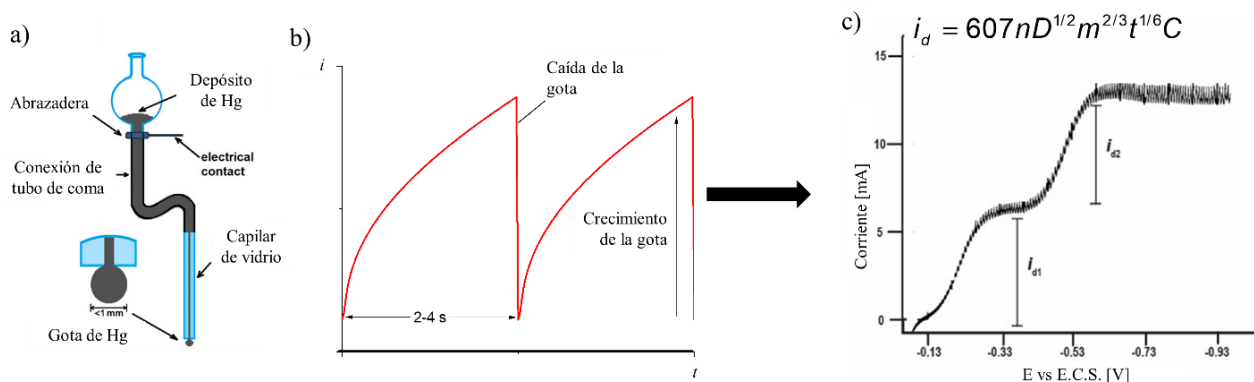


Figura 5. a) Esquema simplificado de la configuración del electrodo de gota de mercurio.¹¹ b) Comportamiento de la corriente durante el crecimiento de dos gotas sucesivas de mercurio. c) Polarograma de reducción de 2mM de Cu^{2+} , i_{d1} =Corriente de reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ i_{d2} = Corriente de reducción de $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$.¹² Inserto. Ecuación de Ilkovic para polarografía, donde i_d = corriente de difusión n = número de electrones intercambiados, D = coeficiente de difusión de la especie activa, m = flujo del Hg a través del capilar, t = tiempo de vida de la gota y C = concentración de la especie activa.

que genera.¹³ Por otra parte, la *polarografía diferencial de pulsos*, como su nombre lo indica, se realiza mediante pulsos de voltaje los cuales se aplican consecutivamente en la gota de mercurio y la corriente eléctrica obtenida de estos experimentos corresponde a la diferencia de la que generan ambos pulsos de potencial, a partir de esto es que se gana sensibilidad en la técnica, logrando

cuantificar hasta ppm del compuesto bajo análisis.¹⁴ A diferencia de la polarografía clásica, donde se obtienen ondas con (al menos) un máximo, dependiendo de cuántas reacciones electroquímicas existan, la polarografía diferencial presenta picos que corresponden a los procesos electroquímicos (Figura 6b) mostrados por la polarografía clásica.

11. Svancara, I., Milksek, T., Sýs, M., Polarography with non-mercury electrodes: A review, *Elect. Sci. Adv.*, **2022**, 1 – 15 DOI: 10.1002/elsa.202100205

12. Lingane, J. J., Interpretation of the polarographic waves of complex metal ions, *Chem. Rev.*, 1941, 29 (1) 1 – 35 DOI: 10.1021/cr60092a001

13. Barek, J., Fogg, A., Muck, A., Zima, J., Polarography and voltammetry at mercury electrodes, *Crit. Rev. in Anal. Chem.*, **2001**, 31 (4) 291 – 309 DOI: 10.1080/20014091076776

14. Parry, E., Osteryoung, A., Evaluation of analytical pulse polarography, *Anal. Chem.*, **1965**, 37 (13), 1634 – 1637 DOI: 10.1021/ac60232a001



Durante más de 80 años esta técnica fue una de las predilectas del electroanálisis, sin embargo, al acercarse el final del siglo XX la química tuvo un giro en su filosofía buscando procesos y experimentos con un menor costo ambiental consolidando la química verde.¹⁵ Con ello el uso del mercurio como material de electrodo cayó en desuso debido a su toxicidad y peligrosidad en su manejo por su baja presión de vapor. Por esta razón, en el año 2000^[16]¹⁶ se inició con el estudio del bismuto como sucesor del mercurio para el análisis electroquímico, ya que algunas de sus características son muy similares, entre las que se encuentran; la amplia ventana de potencial eléctrico en la que puede trabajarse, su capacidad de formar amalgamas con varios metales, su insensibilidad parcial al oxígeno disuelto y lo bien definidas de las señales resultantes. Desde entonces el bismuto ha dominado notablemente el ámbito de la polarografía, a pesar de que esta se define formalmente como un estudio electroquímico con electrodo de gota de mercurio. Hoy en día se cuenta con los electrodos comerciales de bismuto para el análisis electroquímico. Se han explorado otros electrodos en el siglo XXI para el electroanálisis como, el electrodo de gota de electrolito,¹⁷ un electrodo de superficie renovada mediante láser¹⁸ y el electrodo de diamante dopado con boro (BDD por sus siglas en inglés).¹⁹ Sin embargo, debido a su costo y a la sencillez de fabricación el electrodo de película de bismuto²⁰ ha dominado el campo seguido del electrodo de BDD.

Aplicaciones y prospección a futuro

Las primeras aplicaciones se centraron en la detección de metales, así esta técnica, fue de mucha ayuda durante el desarrollo del proyecto Manhattan,²¹ ya que se utilizó la polarografía para caracterizar metales transuránicos (metales cuyo número atómico es mayor al 92). La capacidad del mercurio para formar amalgamas, así como la lenta cinética de evolución del oxígeno, son las características que hacen que el electrodo de gota de mercurio fuese en tiempos pasados la mejor opción, en especial el análisis para especies que pueden ser reducidas (aunque no excluye a las que pueden oxidarse), ya sean orgánicas como inorgánicas. Cabe mencionar que el mercurio se oxida a bajos potenciales, lo que limita su uso en oxidación.

Las aplicaciones analíticas se pueden dividir en dos grandes campos; en la caracterización catódica (reducción) y la anódica (oxi-

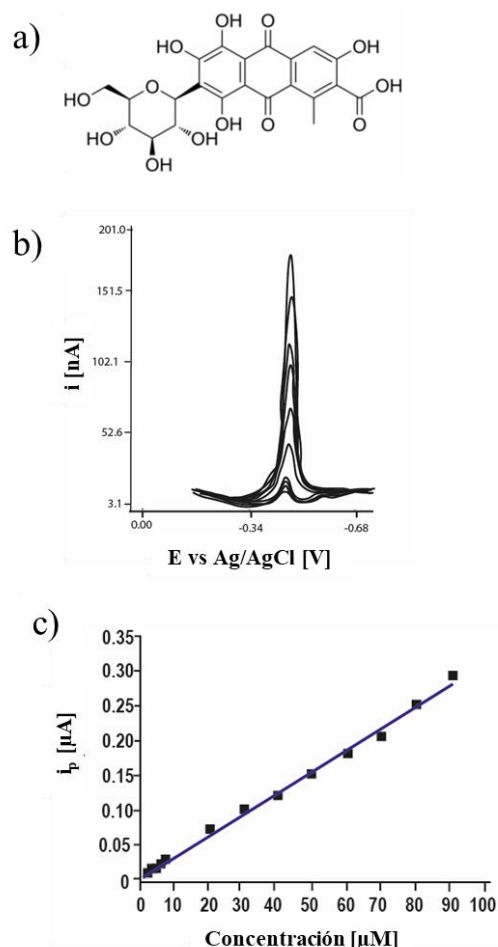


Figura 6. a) Estructura del ácido carmínico, b) Polarograma diferencial de pulsos del ácido carmínico a pH=2, c) Curva de calibración.

dación). Dentro de la primera sección se pueden analizar: compuestos halogenados, cetonas, aldehídos, sulfonas, nitrilos, oximas, iminas, iones metálicos, entre otros. Por otra parte, en la caracterización anódica se pueden trabajar con: iminas aromáticas, fenoles, tioles, barbituratos entre otros.^{22,23} Como ejemplo en alimentos como el albaricoque, leche, dulces, entre otros, se han

15. Anastas P. T., Warner J. C., *Green chemistry: theory and practice*, Oxford library press, **1998**.

16. Hutton, E., Ogorevc, B., Hocevar, S., Weldon, F., Smyth, M., Wang, J., An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection, *Electrochem. comm.*, **2001**, 3, 707 – 711 DOI: 10.1016/S1388-2481(01)00240-5

17. Koryta, J., Vanysek, P., Brezina, M., Electrolysis with an electrolyte dropping electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, 67 (2), 263 – 266 DOI: 10.1016/S0022-0728(76)80341-5

18. Hinoue, T., Watanabe, I., Watarai, H., Voltammetry using an electrode surface continuously renewed by laser ablation and its demonstration on electro-oxidation of L-ascorbic acid, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 466 (1), 31 – 37 DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00114-X

19. Kondo, T., Recent electroanalytical applications of boron-doped diamond electrodes, *Cur. Op. Electrochem.*, **2021**, 32, 1 – 9. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100891

20. Economou, A., Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis, *Tren. Anal. Chem.*, **2005**, 24 (4), 334 – 340 DOI: 10.1016/j.trac.2004.11.006

21. Heyrovsky M., Polarography – past, present, and future, *J. sol. state*, **2011**, 15, 1799 – 1803 DOI: 10.1007/s10008-010-1244-0

22. Pietrzyk, D. J., (1968). Organic polarography. *Anal. Chem.*, **1968**, 40 (5), 194–223 DOI: 10.1021/ac60261a037

23. Zima, J., Barek, J., Moreira, Mejstřík, V., Fogg, A., Electrochemical determination of trace amounts of environmentally important dyes. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, 369 (7-8), 567–570 DOI: 10.1007/s002160100712



logrado analizar exitosamente al ácido carmínico (Figura 6a),²⁴ sulfitos,²⁵ ácido ascórbico²⁶ y pesticidas²⁷ a niveles partes por millón.

Debido a la toxicidad del mercurio,²⁸ tanto por su manejo en estado metálico por su baja presión de vapor, como en sus múltiples derivados, se ha decidido mantener su uso al mínimo, pero las técnicas electroquímicas derivadas a partir de la polarografía son de las más robustas, sensibles y económicas. Es por ello que estas se han empleado ampliamente en el enfoque ambiental, así como en el campo farmacéutico y biomédico,²⁹ enfocado en la aplicación de sensores como complemento de diagnósticos, llegando a tener una sensibilidad de 10^{-6} M.

Ante los avances en la ciencia de los materiales, se espera que la siguiente evolución de electrodos no contaminantes permita realizar esta clase de análisis con un espectro más amplio de compuestos, así como una mayor especificidad ante muestras muy complejas. Como parte de estos avances se encuentran las aplicaciones con polímeros conductores para análisis electroquímico en muestras sencillas como lo son el tequila, el mezcal³⁰ y el vino.³¹

Esta publicación llega a ti gracias a los amables donativos de:



División Latinoamérica

www.buchi.com



Consultoría analítica, regulatoria e industrial

<https://grupoidaii.com>



Dra. Berenice Rivera Ramirez

cardiólogo pediatra Ecocardiografista

draberenicerivera.com

24. Ummihan, Y., Fevzi, E., Hasim, Y., Determination of the food dye carmine in milk and candy products by differential pulse polarography, *J. Food Drug Anal.*, **2014**, 22 (3) 329 – 335 DOI: 10.1016/j.jfda.2013.12.002

25. Ummihan, Y., Somer, G., Determination of trace sulfite by direct and indirect methods using differential pulse polarography, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 603 (1) 30 – 35 DOI: 10.1016/j.aca.2007.09.035

26. Sahbaz, F., Somer, G., Determination of ascorbic acid in fruit and vegetables using normal polarography, *Food Chem.*, **1992**, 44 (2) 141 – 146 DOI: 10.1016/0308-8146(92)90327-X

27. Rajeshwar, K., Ibañez, J., Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement, Academic press Inc. **1997**

28. Langford, N. J., Ferner, R. E., Toxicity of mercury, *J.Hum. Hypertens.*, **1999**, 13, 651 – 656 DOI: 10.1038/sj.jhh.1000896

29. Ozkan, S., Uslu, B., From mercury to nanosensors: Past, present and the future perspective of electrochemistry in pharmaceutical and biomedical analysis, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2016**, 130, 126 – 140 DOI: 10.1016/j.jpba.2016.05.006

30. Salinas, G., Ibañez, J., Vasquez-Medrano, R., Frontana-Urbe, B. A., Analysis of Cu in Mezcal commercial samples using square wave anodic stripping voltammetry, *J. Electrochem. Sci. Tech.*, **2018**, 9(4), 276 – 281 DOI: 10.33961/JECST.2018.9.4.276

31. Antunovic, V., Tripkovic, T., Tomasevic, B., Baosic, R., Jelic, D., Lolic, A., Voltammetric Determination of Lead and Copper in wine by modified glassy carbon electrode, *Jap. Soc. Anal. Chem.*, **2021**, 37, 353 – 358 DOI: 10.2116/analsci.20P302