

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**DETERMINACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO EN
AGUA DE MAR MEDIANTE VOLTAMETRÍA DE
REDISOLUCIÓN DE ALTA VELOCIDAD. UNA
APROXIMACIÓN A SUS CICLOS
BIOGEOQUÍMICOS EN EL MEDIO MARINO**

JOSÉ ALBERTO HERRERA MELIÁN

Las Palmas de Gran Canaria, 1995

53 /1994-95
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, la aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por la Doctoranda las objeciones formuladas por los señores jueces del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de APTO CUM LAUDE Las Palmas de G. C., a 13 de julio de 1995.
El Presidente: Dr. D. Andrés Vivo Serrano,

La Secretaria: Dr. D. Miguel A. Suárez de Tangil Navarro,

El Vocal: Dr. D. Abelardo Gómez Parra,

El Vocal: Dr. D. ~~Melchor~~ González Dávila,

El Vocal: Dr. D. Octavio Llinás González,

El Doctorando: D. José Alberto Herrera Melián,



BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
LAS PALMAS DE G. CANARIA	
Nº Documento.....	406.519
Nº Copia.....	406.524

TESIS DOCTORAL

Determinación de níquel y cobalto en agua de mar mediante voltametría de redisolución de alta velocidad. Una aproximación a sus ciclos biogeoquímicos en el medio marino.

**José Alberto Herrera Melián
1995**

JESUS PEREZ PEÑA, CATEDRATICO DE QUIMICA-FISICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA Y JOSE JOAQUIN HERNADEZ BRITO, PROFESOR TITULAR DE QUIMICA-FISICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA,

HACEN CONSTAR QUE

La presente Memoria "DETERMINACION DE NIQUEL Y COBALTO EN AGUA DE MAR MEDIANTE VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION DE ALTA VELOCIDAD. UNA APROXIMACION A SUS CICLOS BIOGEOQUIMICOS EN EL MEDIO MARINO" para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar, ha sido realizada en los laboratorios de la Sección de Química-Física bajo nuestra dirección, autorizando con esta fecha su presentación y defensa

Y para que así conste a los efectos oportunos, en Las Palmas de Gran Canaria a 13 de Julio de 1992.

Fdo. José Joaquín Hernández Brito

Fdo. Jesús Pérez Peña

A MI FAMILIA

CAPITULO 1. INTRODUCCION

1.1	Técnicas de análisis de elementos traza.....	4
1.2	Técnicas electroquímicas.....	5
1.3	Objetivos de la Tesis.....	6

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....

2.1	Voltametría de redisolución catódica (VRC).....	15
2.1.1	Fases de medida.....	17
2.2	Determinación de níquel y cobalto por VRC de alta velocidad.....	11
2.2.1	Material.....	11
2.2.1.1	Sistemas polarográficos empleados.....	11
2.2.1.2	Métodos experimentales.....	17
2.2.2	Puesta a punto del método.....	19
2.2.2.1	Revisión de las técnicas electroquímicas de determinación de níquel y cobalto.....	19
2.2.2.2	Efecto de la velocidad de barrido.....	21
2.2.2.3	La caída óhmica a alta velocidad.....	35
2.2.2.4	Medidas en régimen turbulento.....	50
2.2.2.5	Corrección de la línea base.....	51
2.2.2.6	Efecto del potencial de adsorción.....	54
2.2.2.7	Efecto del tiempo de adsorción.....	67
2.2.2.8	Efecto de la velocidad de agitación.....	70
2.2.2.9	Efecto del tampón.....	73
2.2.2.10	Efecto del pH.....	81
2.2.2.11	Efecto de los nitritos.....	90
2.2.2.12	Efecto del ligando orgánico.....	101
2.2.2.13	Rectas de calibración: linealidad y saturación de electrodo.....	112
2.2.2.14	Interferencias.....	117
2.2.3	Determinación de níquel y cobalto en disoluciones no purgadas....	119
2.2.3.1	La onda del oxígeno.....	119

Indice

2.2.3.2	Eliminación de la onda del oxígeno para el caso del níquel.....	121
2.2.3.3	Eliminación de la onda del oxígeno para el caso del cobalto.....	127

CAPITULO 3. ESTUDIOS DE CAMPO. APROXIMACION AL CICLO BIOGEOQUIMICO DE NIQUEL Y COBALTO EN AGUA DE MAR.

3.1	Introducción.....	139
3.2	Características oceanográficas del Archipiélago Canario.....	152
3.3	Campañas oceanográficas realizadas.....	158
3.4	Muestreo y errores en la determinación.....	161
3.5	Aguas superficiales, alrededor de la Isla de Gran Canaria.....	167
3.6	Aguas oceánicas profundas del Atlántico Nordeste.....	193

CAPITULO 4. NIQUEL Y COBALTO EN *CYTOSEIRA ABIES MARINA*.

4.1	Introducción.....	220
4.2	Muestreo y conservación de las muestras.....	223
4.3	Digestión de las muestras.....	224
4.3.1	Tiempo y potencia de radiación empleados.....	226
4.3.2	Disolución ácida.....	227
4.4	Puesta a punto del método electroquímico de análisis.....	228
4.5	Variación anual del contenido metálico de <i>C. abies marina</i>	230
5.	CONCLUSIONES.....	236
6.	ANEXO. Química de óxido-reducción del cobalto.....	239
7.	BIBLIOGRAFIA.....	242

INTRODUCCION

1. INTRODUCCION.

El interés del estudio de los elementos en el medio ambiente se justifica por su participación en fenómenos de características antagónicas: pueden actuar como contaminantes del medio natural, afectando a tanto a organismos vivos como a los seres humanos, y por otro lado tienen un papel básico como micronutrientes, esenciales en pequeñas concentraciones (Ahmed y Evans, 1960; Daday y col., 1988). Todo esto dependerá de la naturaleza del metal, su concentración, reactividad, especiación, interacciones fisicoquímicas, fuentes de entrada y eliminación, etc.

Varias han sido las razones que han retrasado un conocimiento más profundo de los metales pesados en el medio marino: las bajas concentraciones en que estos se encuentran, la facilidad con que las muestras pueden contaminarse, la dificultad de transportar los equipos instrumentales analíticos a bordo de los buques oceanográficos y la dificultad y coste de los procedimientos de muestreo, son algunas de ellas. El agua de mar es además, un medio especialmente complejo para la determinación de elementos traza. Por una parte la concentración de los mismos es muy baja (nM ó pM) comparada con la de los elementos mayoritarios (M), por otra existe un gran número de especies tanto inorgánicas como orgánicas que pueden interferir en la determinación. La contaminación y alteración de las muestras en los procesos de transporte y almacenaje de las mismas son, como hemos mencionado, factores críticos para el estudio del comportamiento de los metales en el medio natural, ya que los propios buques en los que se realiza el muestreo son importantes fuentes de elementos metálicos. Finalmente, la interpretación oceanográfica de los datos requiere de un número importante de éstos. A partir del oportuno tratamiento estadístico de los mismos debemos descartar aquellos que sean

producto de errores en cualquiera de las etapas del proceso analítico, así como permitir la correlación con la gran cantidad de factores físicos, químicos y biológicos que confluyen en el medio.

1.1 Técnicas de análisis de elementos traza.

Por todo lo expuesto, es preciso disponer de métodos analíticos que eviten estos inconvenientes. Las características ideales requeridas de las técnicas analíticas elegidas para la cuantificación para los elementos metálicos, son las siguientes:

1. Altas sensibilidad, especificidad y precisión.
2. Rapidez y simplicidad en el análisis.
3. Posibilidad de automatización.
4. Facilidad de transporte y bajo coste.
5. Bajo riesgo de contaminación y alteración de equilibrios.
6. Posibilidad de abordar estudios de especiación.

Existen diversas técnicas potencialmente útiles para el estudio de metales traza en el medio natural, tales como: espectrofotometría UV, espectrometría de absorción atómica, espectroscopía de emisión, espectrometría fluorescente de rayos X, activación neutrónica, cromatografía de gases y los métodos electroanalíticos, como polarografía y voltametría de redisolución anódica y catódica. Difieren entre sí en cuanto a sensibilidad, precisión, tiempo de análisis, coste económico y transportabilidad. En los siguientes párrafos se describe someramente el campo de aplicación, principales ventajas e inconvenientes de cada uno de estos métodos. Asimismo, se justifica la elección de las técnicas electroquímicas que se desarrollan en la presente Tesis Doctoral.

El método más empleado ha sido la **espectroscopía de absorción atómica** (E.A.A.), ya que ofrece sensibilidad, precisión y relativa sencillez en la operación (Danielsson y col.,1978; Gilbert y col.,1988). Es especialmente válido para determinaciones simultáneas de varios metales a la vez, sin embargo presenta inconvenientes cuando se trabaja a concentraciones inferiores a 1 nM. En la determinación mediante E.A.A las etapas previas de complejación orgánica de los metales, extracción a fase orgánica y reextracción del metal mediante la rotura del complejo en fase orgánica (la adición de nítrico concentrado), incluyen una fuente de error potencial en la medida y requieren de bastante tiempo y esfuerzo. Las operaciones en las fases previas destruyen la matriz inicial, alteran los equilibrios en los que los metales están inmersos e impiden la determinación de la especiación. Una de las magnitudes importantes a medir, la capacidad complejante de las aguas, es imposible determinarla mediante esta técnica.

La **espectrometría fluorescente de rayos X** se basa en la excitación de los átomos de la muestra, irradiándola con un haz de rayos X provenientes de un tubo de Coolidge o una fuente radiactiva. De esta manera, los elementos de la muestra emiten sus propios rayos X de fluorescencia característicos. Esta técnica es quizá, la más utilizada para el análisis cualitativo, y a menudo cuantitativo de elementos de número atómico mayor que el oxígeno. Algunas de sus principales ventajas son las siguientes: los espectros son relativamente sencillos, por lo que la interferencia de líneas espectrales es poco probable; por lo general no se destruye la muestra, y el tamaño de ésta puede variar desde una partícula apenas visible hasta objetos de tamaño considerable; se puede analizar múltiples elementos en pocos minutos; la exactitud y precisión es igual o superior a la de los demás métodos analíticos. Sin embargo, presenta una serie de inconvenientes importantes, tales como que la sensibilidad no siempre es la requerida,

llegándose sólo a límites de detección del orden de ppb, que no es adecuada para el análisis de elementos de número atómico inferior a 23 y el coste del instrumento es muy elevado.

El análisis por **activación neutrónica** es uno de los métodos más sensibles para la determinación de metales traza, siendo la alta sensibilidad, su característica más importante. Se puede aplicar a una enorme variedad de muestras, desde muestras biológicas hasta agua, rocas y aleaciones metálicas, para la determinación de hasta 69 elementos diferentes. Sin embargo, el coste del equipo es muy alto e inasequible para pequeños grupos de investigación. El tiempo de análisis es bastante elevado (Gilbert, Powell y Fardy, 1988).

1.2 Técnicas electroquímicas.

Frente a las técnicas citadas anteriormente, los procedimientos electroquímicos, especialmente la voltametría de redisolución catódica y anódica, presentan indudables ventajas, que señalaremos a continuación, y por ello las hemos elegido para realizar los trabajos experimentales que se plantean en la presente Tesis Doctoral. Podríamos enumerarlas de la forma siguiente:

- * El **instrumental es pequeño y portátil** por lo que puede transportarse fácilmente a bordo de buques oceanográficos para medir *in situ*. Esto evita riesgos de contaminación y alteración de la muestra en el almacenamiento y transporte, además de reducir los correspondientes costes. La disponibilidad de ordenadores personales, a precios cada vez más bajos, introduce nuevas posibilidades de tratamiento de datos: filtraje de voltamogramas, almacenamiento de éstos, substracción de

blancos, etc.

- * Dada la **rapidez de las medidas**, se puede llegar a detectar concentraciones inferiores al nanomol/litro, en tiempos de análisis de pocos minutos. La rapidez con que se realizan las medidas en relación con su sensibilidad no tiene comparación con cualquiera de las otras técnicas de determinación de metales. Los procesos previos a ésta conllevan mucho menos tiempo que cualquiera de las restantes técnicas. Por ejemplo, la determinación conjunta de níquel y cobalto a concentraciones subnanomolares puede tardar unos veinte minutos, purgando y utilizando una recta de regresión de tres puntos (Ngoc y Whitehead, 1986).
- * Es especialmente sensible para abordar el **estudio de especiación metálica** en aguas naturales, dado que no se destruye la muestra y la manipulación de ésta es mínima, evitando posibles fuentes de error y contaminación.
- * Posibilidad de **medir de forma simultánea hasta 4 ó 6 elementos**, a concentraciones subnanomolares y a un precio razonable. Entre sus competidores espectroscópicos, sólo la E.A.A. provee sensibilidades similares pero a un precio muy superior.
- * La posibilidad de **automatizar las medidas** y el análisis *in situ* hacen de las técnicas voltamétricas como las más apropiadas para el análisis de metales traza en aguas naturales.
- * El análisis **no destruye la matriz** por lo que pueden realizarse tantas medidas como sean necesarias sobre la misma muestra. Debido a la

acumulación de Hg en la célula de medida, después de unas 25 mediciones disminuye la sensibilidad, por lo que Wang introduce un nuevo tipo de célula, que elimina este problema (Wang J. y Peng Tuzhi, 1987).

La oportunidad que ofrece la voltametría de abordar el problema de la especiación de forma directa es, quizá, la razón definitiva para su elección. Mediante técnicas electroquímicas se puede determinar la fracción lábil y la concentración de metal total (Van den Berg y Nimmo, 1987; Zhang y col., 1990). La fracción lábil se puede definir como aquella determinable por voltametría de redisolución en unas condiciones experimentales definidas a pH natural o en medio tamponado. Esta fracción incluye el metal libre hidratado y los complejos lábiles que pueden ser disociados rápidamente para dar el metal libre. Se suele admitir que es ésta la **fracción biodisponible** y por tanto la que puede entrar en las cadenas tróficas. Sin embargo, aún queda mucho por conocer respecto a la relación entre toxicidad y especiación. La fracción total de metal se puede medir después de irradiar la muestra con UV o por digestión ácida. Se han desarrollado varios esquemas de especiación, por ejemplo, Figura y Mcduffie (1980) desarrollaron un método que empleaba la voltametría de redisolución anódica y la resina de intercambio Ca-Chelex.

Además, se puede obtener cierta especificidad en la medida de ciertos estados de oxidación. Por ejemplo en catódica se mide sólo Se(IV) y no Se(VI), el Co(II) pero no el Co(III) que es no-electroactivo (Donat y Bruland, 1988), se puede medir el As(III), que es más tóxico que el As(V), pero no éste.

A pesar de las condiciones favorables indicadas de las técnicas

electroquímicas para la determinación de elementos metálicas en agua de mar, las técnicas más familiares presentan algunos inconvenientes. A continuación se mencionan algunos de estos inconvenientes para la voltametría de redisolución:

- a. Formación de complejos intermetálicos en el interior de la gota de Hg. Se producen con metales que tienen una alta solubilidad en Hg y que están en altas concentraciones en la muestra y origina la disminución de la altura del pico, su desplazamiento a otros potenciales, e incluso su desaparición. Se puede solucionar disminuyendo el tiempo de deposición, realizando la deposición secuencial de diferentes metales o mediante la utilización de varios electrodos.
- b. La adsorción de orgánicos sobre la gota de mercurio dificulta la deposición del metal y el proceso de medida, lo cual puede disminuir la altura del pico, ensancharlo y/o desplazarlo a potenciales más positivos. Existen varias formas de eliminar estas interferencias, básicamente destruyendo la materia orgánica, por medio de la oxidación con ozono, digestión ácida y preferentemente la irradiación con rayos UV, normalmente unas 3 h con una lámpara de Hg de 1 Kw, dependiendo del contenido en orgánicos de la muestra.
- c. Picos que se solapan, debido a la medida conjunta de metales con potenciales redox muy próximos. Existen muchos casos, como por ejemplo el caso que nos ocupa níquel y cobalto. Las soluciones han sido de tipo químico, matemático e instrumental (Wang, 1985). La aplicación de un potencial de limpieza del níquel y la substracción del blanco adecuado elimina la interferencia del níquel en la

determinación del cobalto (Herrera-Melián y col. 1994). Una de las soluciones más comunes consiste en la adición de un complejante que elimine la interferencia de uno de los metales, bien porque desplace el pico a otros potenciales, bien porque el complejo resultante sea no-electroactivo. Este último es el caso de la interferencia producida por el zinc, en la determinación voltamétrica del aluminio, mediante la adición de EDTA 10^{-4}M (Van Den Berg y col., 1986)

- d. Otra de las desventajas que presenta la voltimetría inherente a todas la técnicas electroquímicas es la necesidad de eliminar el oxígeno de la muestra. La etapa previa de purga de la muestra (al menos 5 minutos) es inevitable en los métodos convencionales. El tiempo es esencial en el transcurso de una campaña oceanográfica, no sólo debido al coste diario de la misma, sino también a que los procesos oceanográficos que se estudian son dinámicos y se debe, por tanto reducir al mínimo el desfase entre la toma de muestras y el análisis.
- e. Interferencias procedentes de la agitación de la disolución. Cuando el barrido de potencial se realiza en un medio agitado mecánicamente tal como ocurre a bordo de un buque oceanográfico es difícil obtener una señal libre del ruido.

1.3 **Objetivos de la Tesis.**

El **primer objetivo** básico de la presente Tesis doctoral ha el desarrollo de la metodología e instrumentación para la determinación de níquel y cobalto a los niveles que presentan en aguas naturales, tanto en laboratorio como a bordo de buques oceanográficos. Parte de este objetivo era disminuir al máximo el tiempo de análisis, la manipulación de la muestra

y la complejidad del equipo. Dadas las bajísimas concentraciones de ambos metales, sobre todo la del cobalto, era especialmente importante aumentar la sensibilidad de la determinación analítica.

Llevar a la práctica la ideas indicadas ha implicado el desarrollo de instrumentación propia debido a que los equipos convencionales existentes el mercado no disponen de opciones viables para trabajar a velocidades de barrido muy elevadas. La mayoría de ellos sacrifican el muestreo de las corrientes instantáneas, a la calidad de la señal. Introducen toda una serie de sistemas de filtros que eliminan el ruido, pero impiden el estudio de procesos temporales más cortos que las constantes de tiempo de estos filtros. Debido a ello se diseñaron en nuestro laboratorio, varios sistemas potencioestáticos capaces de responder en tiempos muy cortos. El incremento de la eficacia de estos equipos propició el desarrollo de sucesivos diseños, reduciendo progresivamente el tiempo de conversión de la señal, empleando componentes electrónicos de gran rapidez de respuesta y bajo ruido, blindaje de placas o digitalización de las comunicaciones entre el potencioestato y el electrodo de gota de mercurio.

Asímismo, el control de la instrumentación se ha llevado a cabo utilizando diferentes programas en distintos entornos. Las primeras versiones se han programado utilizando un paquete integrado (ASYST) donde las funciones de entrada y salida de datos y el tratamiento de la señal se programaban directamente como subrutinas. El progresivo incremento en la velocidad de barrido exigió el cambio de entorno operativo, siendo preciso la utilización de programación en C, la cual permite la compilación simultánea de subrutinas en lenguaje ensamblador y código fuente. La utilización de esta metodología permite disminuir sustancialmente los tiempos de comunicación entre el ordenador y los diversos dispositivos,

programando estas subrutinas directamente en ensamblador. El resto del programa se ha elaborado en código fuente debido a su menor complejidad. Tanto la programación como el diseño electrónico, ha sido posible gracias a la consolidación del equipo multidisciplinar del Departamento de Química de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

La primera consecuencia ha sido el aumento de la sensibilidad del método ($\mu\text{A} \times \text{nM}^{-1} \times \text{tiempo}^{-1}$), tanto para el níquel como para el cobalto. Los equipos utilizados han sido diseñados en nuestro Departamento, con el objeto de alcanzar velocidades superiores, y por tanto mayores sensibilidades, con sistemas voltamétricos cada vez más pequeños y de más fácil manejo. Una vez mejorada la sensibilidad, el objetivo último es la automatización de las medidas. Esto será posible gracias al control que se puede ejercer sobre el sistema de medida desde un ordenador personal.

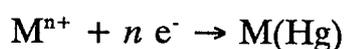
La utilización de estos procedimientos ha introducido algunos inconvenientes que ha sido preciso resolver. Este es el caso del desarrollo de corrientes de capacitancia y caída óhmica en el potencial debido a la magnitud de corriente que se desarrolla y a los propios tiempos de respuesta del electrodo de gota de mercurio.

El segundo objetivo básico ha sido la aplicación de la técnica al estudio del comportamiento de níquel y cobalto en matrices naturales. La primera fue el agua de mar, donde las concentraciones de cobalto se encuentran a niveles inferiores a 0.1 nM, por lo que se requiere una alta sensibilidad, y la otra matriz fue *Cystoseira abies-marina*, por ser una especie algal muy abundante en las franjas inter y submareal de las costas canarias, representante de los organismos que constituyen las bases de las cadenas tróficas marinas, y una importante fuente de riqueza industrial.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Voltametría redisolución catódica (VRC).

Existen dos variantes de la voltametría de redisolución, la anódica y la catódica o de adsorción (VRA y VRC, respectivamente). En la VRA se aplica un potencial algo más negativo que el potencial al cual se produce la oxidación del metal. Se acumula el mismo sobre el electrodo de trabajo (en nuestro caso de gota de mercurio) formando una amalgama del metal a analizar, con el mercurio. La reacción puede esquematizarse así:



Donde M^{n+} es el metal en estado oxidado y $M(\text{Hg})$ es la amalgama del metal reducido con el mercurio. Un barrido de potencial hacia valores más positivos produce la oxidación de dicho metal, cuantificándose la corriente de oxidación del mismo.



En la voltametría de redisolución catódica, se forma un complejo organometálico en la disolución, susceptible de ser adsorbido en la gota de mercurio. Aplicando el potencial adecuado, normalmente un poco más positivo que el de reducción del complejo, se acumula éste en la superficie de la gota de mercurio. Este paso previo de acumulación del metal en la gota de mercurio confiere a esta técnica elevada sensibilidad en la determinación, ya que se trata de una auténtica preconcentración. A continuación, se realiza un barrido de potenciales hacia valores más negativos, produciéndose la reducción de las especies electroactivas adsorbidas.

La representación de la corriente catódica obtenida en función del potencial presenta una serie de picos cuya altura (o área) puede relacionarse con la concentración de la especie en disolución, mediante el método de las adiciones estándares.

La diferencia básica entre ambos métodos consiste en que la voltametría de redisolución anódica concentra el metal disuelto en el interior de la gota de mercurio, mientras que la voltametría de adsorción o catódica acumula la especie en la superficie de la gota. La voltametría de redisolución catódica permite determinar la concentración de gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos que formen sales insolubles con el material del electrodo (Wang, 1985).

En el proceso de redisolución anódica la especie electroactiva debe difundir químicamente desde el interior de la gota hacia la superficie, donde se realiza el intercambio electrónico. En el proceso de redisolución catódica la especie electroactiva está adsorbida en la superficie de la gota de mercurio pudiéndose verificar el intercambio electrónico, sin necesidad de ningún fenómeno de transporte que pueda controlar la velocidad de transferencia de electrones. Esto ha servido de base en la presente Tesis para desarrollar métodos altamente sensibles para aguas naturales a velocidades de barrido de potencial muy elevadas.

En el estudio del comportamiento físico-químico del níquel y el cobalto en agua de mar, se necesita utilizar la variante catódica, debido a la bajísima solubilidad de estos metales en Hg, $10^{-6}\%$ en peso para el cobalto y $5 \times 10^{-5}\%$ en peso para el níquel, según Vydra (1976).

A continuación desarrollamos la aplicación de la técnica de VRC a la

determinación de trazas de níquel y cobalto, indicando las distintas fases de la mismas y los estudios e innovaciones que se han introducido en este trabajo, con el fin de optimizar las condiciones de análisis en agua de mar.

2.1.1 Fases de medida.

En voltametría de redisolución catódica se suceden, cronológicamente, las siguientes fases de medida:

Desoxigenación.

La presencia de oxígeno disuelto en la muestra produce una amplia onda que impide la detección y medida de los picos polarográficos en condiciones ordinarias. Por ello, previo a cualquier fase de medida se purga la muestra burbujeando una corriente de gas inerte a través de la disolución. En ciertas circunstancias, se puede purgar la disolución durante la fase de adsorción, sin que se produzca interferencia alguna o pérdida de reproducibilidad o sensibilidad. De hecho, Cukrowski y col., (1981) aprovecharon la turbulencia producida por la corriente de gas N_2 como un sistema de agitación adecuado durante la fase de adsorción. Antes de la primera medida es necesario purgar la disolución, al menos durante unos 5 minutos. Durante la fase de adsorción el flujo del gas se mantiene en la cámara de aire interior de la célula, creando así una atmósfera inerte que evita la difusión de oxígeno del exterior. Se han sugerido otros métodos de eliminación del oxígeno añadiendo ácido ascórbico o sulfito de sodio (Kolthoff y col., 1952) que hemos descartado de antemano debido al riesgo de contaminación de la muestra cuando se determinan trazas metálicas. En el presente trabajo se discute un método de eliminación de la onda del oxígeno mediante sustracción de blancos y empleo de altas velocidades de

barrido, con el cual se puede medir níquel y cobalto, a las concentraciones típicas de aguas oceánicas de ambos metales, sin aumentar el tiempo de adsorción y sin purgar la muestra. Este método elimina el tiempo de purga (5-15 minutos) así como el riesgo de contaminación de la muestra en el proceso.

Preconcentración.

La aplicación de un potencial más positivo que el potencial de reducción del complejo a determinar, origina la adsorción de una película de complejo en la superficie del electrodo. Según van den Berg (1989), el proceso de adsorción surge como combinación de interacciones electrostáticas debidas a la carga eléctrica del electrodo, y a interacciones a nivel de los orbitales π del complejo formado. En este período se aumenta de 100 a 1000 veces la concentración de metal en la gota con respecto a la disolución. Al igual que en voltametría de redisolución anódica, la disolución es agitada para favorecer la advección del complejo organometálico hacia la gota de mercurio. Este transporte de masa, y por tanto el tiempo de adsorción debe ser mayor cuanto menor sea la concentración del analito. La sensibilidad y precisión de la técnica depende, en gran medida, de la efectividad del transporte del analito desde la disolución hasta el electrodo de trabajo, que en definitiva, es el parámetro que controla la cantidad de metal sobre la gota de mercurio. Se han empleado diferentes medios para hacer más efectivo el transporte de masa, usando electrodos de disco giratorio, microelectrodos y células de diseño especial. En células voltamétricas de electrodo de gota estática de mercurio (SMDE) o de gota colgante (HMDE), se obtiene una buena eficiencia en el transporte de masa, simplemente agitando la disolución con una barra magnética, cubierta de teflón. Para este caso, Levich (1942) y Stráfelda (1960), obtuvieron una

expresión semiempírica que relaciona la altura de pico con la raíz cuadrada de la velocidad o grado de agitación de la disolución. Puede aumentarse el grado de agitación de la muestra para obtener mayor sensibilidad, teniendo como límite la estabilidad de la gota de mercurio en el capilar.

Quiescencia.

Después del período de deposición se deja que la película se reordene sobre la gota para obtener una concentración uniforme del complejo sobre ésta, parando la agitación de la disolución (entre 5 y 30 segundos) obteniéndose así condiciones de quietud suprimiendo el flujo advectivo. En el presente trabajo discutiremos la importancia de esta fase, dependiendo del tipo de muestras (purgadas o no).

Barrido de potencial.

A la fase de quiescencia le sigue la reducción del material adsorbido (con su consiguiente redisolución) por medio de la aplicación de potenciales, cada vez más negativos. Los aspectos teóricos de este paso final de electrodisolución de la película han sido tratados por Brainina (1971) quien establece que la sensibilidad de la VRC depende de factores tales como:

- a. La cantidad de material adsorbido sobre el electrodo, que a su vez es función de la cinética de formación del complejo, de su solubilidad, de su coeficiente de difusión en la película adsorbida y la densidad de ésta, entre otros factores.
- b. La velocidad de disolución de la película.

- c. El area del electrodo de trabajo.

En este apartado, la principal contribución realizada en la presente Tesis Doctoral consiste en el estudio del efecto de la velocidad y tipo de barrido sobre la sensibilidad de análisis y sus aplicaciones en Oceanografía.

Tipos de barrido de potencial.

Una vez que el complejo organometálico ha sido acumulado en el electrodo de trabajo existen varias formas de provocar la reducción de este material. La variación del potencial aplicado al electrodo de trabajo, con respecto al tiempo puede realizarse con diferentes modulaciones:

Barrido lineal, que consiste en variar el potencial linealmente, a la vez que se mide la corriente de reducción del complejo. El aspecto del voltamograma va a depender del tipo de electrodo utilizado. Para el electrodo de gota de mercurio (Reinmuth, 1961) el potencial, en un momento dado, $E(t)$, durante el barrido viene determinado por:

$$E(t) = E_0 - vt$$

donde v es la velocidad de barrido y E_0 es el potencial inicial. Además, la altura de pico es proporcional a la velocidad de barrido para especies adsorbidas, lo cual será utilizado más adelante.

Barrido en escalera, en el que la variación del potencial aplicado al electrodo de trabajo con respecto al tiempo se incrementa en forma de escalera. Los parámetros a tener en cuenta son: el incremento de potencial (se utilizan valores de 2 mV a 10 mV) que condiciona el número de lecturas y, junto a los intervalos temporales para el salto de

potencial, la velocidad de barrido. La altura de pico obtenida en este tipo de barrido aumenta con el incremento de potencial y la disminución del intervalo de variación del potencial. El valor mínimo de tiempo dependerá de la rapidez de respuesta del sistema polarográfico, que a su vez es función de la capacitancia del electrodo y la caída óhmica no compensada de la célula. En la discusión del efecto de la velocidad de barrido se introducen las aportaciones realizadas para trabajar a tiempos de variación de potencial más bajos de este límite.

Barrido en pulso diferencial. Es quizá, el tipo de barrido más extensamente utilizado en voltametría, siendo especialmente idóneo para eliminar el efecto de las corrientes de fondo del voltamograma, ya que mejora la resolución de los picos. Superpone pulsos de igual amplitud sobre un barrido lineal. Dicha amplitud puede oscilar entre 10 y 75 mV, los pulsos pueden durar unos 50 ms y repetirse cada 0.5 ó 5 segundos. La velocidad de barrido resultante suele ser bastante baja, entre 1 y 50 mV/s. La corriente se mide dos veces, antes de la aplicación del pulso y justo antes de finalizarlo. Después de aplicar el incremento de potencial la corriente total medida aumenta por efecto del incremento tanto de las corrientes de capacitancia como de las faradaicas. Las corrientes medidas justo antes de finalizar el pulso serán básicamente faradaicas, ya que las de capacitancia decaen mucho más rápidamente. Como las corrientes de capacitancia en ambas lecturas son prácticamente iguales, al restar las dos corrientes medidas (antes y en el tramo final del pulso), se obtiene una efectiva discriminación de las corrientes faradaicas con respecto a las de capacitancia.

Además, en ciertas circunstancias, se produce un incremento adicional de la altura del pico debido a que parte del metal reducido durante el pulso, es oxidado en la base y contabilizado nuevamente en el siguiente pulso. De

esta manera el mismo material es reducido varias veces por lo que se aumenta la altura del pico resultante.

La mejora de sensibilidad mediante este barrido es importante con respecto a la obtenida con barrido lineal, al disminuir los límites de detección hasta tres órdenes de magnitud utilizando electrodo de gota de mercurio.

El inconveniente principal que presenta el pulso diferencial es el tiempo que tarda en realizarse, del orden de 2 a 3 minutos. Resulta por tanto, demasiado lento para el análisis rutinario de números elevados de muestras. Por otro lado, es más susceptible de sufrir interferencias por otras sustancias que puedan adsorberse sobre la gota de mercurio, y por ruidos externos, de agitación de la muestra o vibraciones, como puede ocurrir a bordo de un buque oceanográfico.

Barrido en onda cuadrada. Este tipo de modulación fue introducida por Barker (1958). Se obtiene superponiendo una onda cuadrada a una rampa en escalera. La corriente, al igual que en pulso diferencial, se mide dos veces: justo antes de aplicar la onda cuadrada y justo antes de terminar la onda. Restando ambas componentes se corrige el efecto de las corrientes de fondo. Una de las características más interesantes de la onda cuadrada es la rapidez con que se realiza el barrido de potencial, lo cual requiere a su vez, que la disolución contenga una alta concentración de electrolito de fondo para favorecer la rápida reducción de las corrientes de capacitancia. Sin embargo, no sólo el tiempo de barrido es sensiblemente inferior, sino que además las corrientes faradaicas son mayores que las obtenidas en pulso diferencial. Por otro lado, la velocidad de barrido (mV/s) se obtendrá al multiplicar la frecuencia (s^{-1}) por el incremento de potencial en mV. Las

velocidades de barrido típicas en pulso diferencial varían entre 1 y 25 mV/s, mientras que en onda cuadrada, pueden oscilar entre 10 y 500 mV/s. En el caso de la onda cuadrada, la frecuencia (Hz) varía, en los polarógrafos convencionales, desde 1 a 120 Hz.

La Figura 1 esquematiza en la parte superior izquierda, las diferentes fases que conlleva la voltimetría de redisolución, en la parte superior derecha, los diferentes parámetros que definen el pulso de potencial, y en la parte inferior, los tipos de onda más comunes.

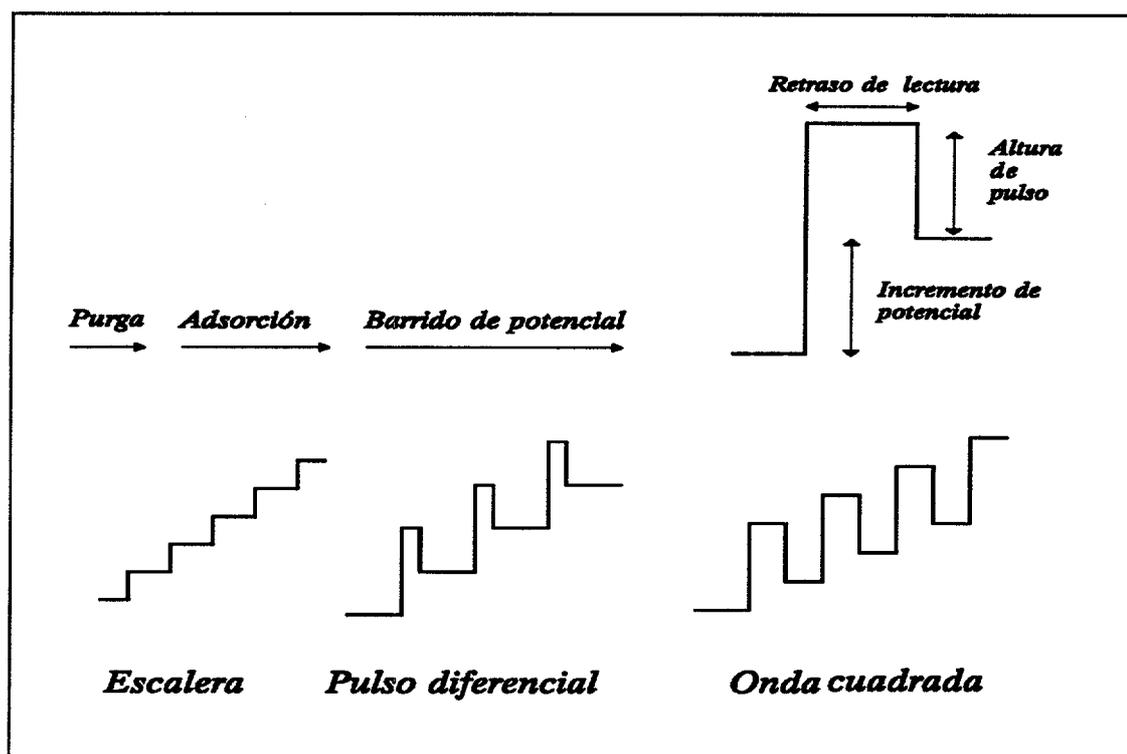


Figura 1. Pasos previos al barrido y tipos de barrido de potencial.

2.2 Determinación de níquel y cobalto por VRC de alta velocidad.

2.2.1 Material.

2.2.1.1 Sistemas polarográficos empleados.

Los sistemas electroquímicos empleados para la puesta a punto del método de determinación de níquel y cobalto por VRC de alta velocidad de barrido fueron los siguientes:

- 1º. Un polarógrafo PAR 384B, que permite aplicar barridos lineales, cíclicos, en pulso diferencial, en escalera, y en onda cuadrada. Además, permite realizar substracciones de blancos y aplicar un potencial condicional. El polarógrafo puede ser conectado a un trazador HP7440 mediante una conexión serial o bien a una impresora mediante un puerto paralelo del ordenador. El sistema de electrodos empleado es el PAR 303A con un electrodo de trabajo de gota de mercurio, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El sistema de electrodos es recluído en el interior de una cámara de flujo laminar (Clase 100), que filtra el aire que inyecta en el interior de la misma para evitar la contaminación por partículas de polvo atmosférico.

- 2º. Sistemas electroquímicos computerizados, desarrollados por nuestro propio equipo de investigación (Hernández-Brito y col., 1990), controlados desde un ordenador, que constan básicamente de 3 partes:

- Primera.* Un microprocesador, que lleva incorporado una tarjeta de adquisición de datos DT-2801-A que incluye un convertidor digital-analógico, otro convertidor analógico-digital, ambos de 12 bits, y dos puertos digitales de 8 bits. El tiempo de conversión del microprocesador es de 40 μ s, aunque hay que tener en cuenta que en función del software utilizado se incrementará en mayor o menor medida el tiempo total de conversión.
- Segunda.* Un electrodo de gota de mercurio modelo PAR 303A, que lleva incorporado un microprocesador de control directo del electrodo con el objeto de obtener la mejor relación señal/ruido. El resto de las funciones del electrodo (hacer una nueva gota, manejar el agitador, etc.) se controlaron mediante una conexión RS-232.
- Tercera.* Una tercera unidad, constituida básicamente por un potencióstato en el que se incluye un microcorrentímetro. Esta unidad es la encargada de aplicar los potenciales al electrodo y medir las corrientes generadas en la disolución. El potencióstato queda aislado de la fuente de alimentación para mejorar la relación señal/ruido, ya que este paso es el más sensible a las interferencias. Además se utiliza un sistema de *tracking-and-hold* (Harris, HA-5320) para evitar el ruido introducido en el convertidor digital/analógico. El potencióstato es controlado desde un ordenador mediante un programa desarrollado en ASYST (versión 2.01), que permite definir los parámetros electroquímicos a emplear: tiempo y potencial de adsorción, tipo de perturbación a aplicar, grabación y

substracción de blancos, la adquisición y tratamiento de las señales, etc.

El segundo sistema (Hernández-Brito y col., 1994) fue diseñado a partir del anteriormente descrito, y consta de un potencióstato también de diseño propio, una célula polarográfica 303A PAR (EG&G), un ordenador personal equipado con una placa de adquisición digital (PIO-96) y un registrador HP 7440. El potencióstato ha sido diseñado para operar en el rango comprendido entre -2.5 V y +2.5 V, con una selección de corriente multirango entre ± 100 nA y ± 1000 μ A. Existen varios canales de salida con diferentes constantes de tiempo y niveles de ruido. El canal más rápido (máximo nivel de ruido) puede detectar procesos en el orden de 10 μ s con un nivel de ruido de ± 4 nA (agua de mar), mientras que para procesos con un retraso de 30 ms el ruido es de ± 100 pA. El programa de ordenador controla los tipos de ondas que se aplican, técnicas y un conjunto de operaciones para adquirir y procesar la señal. Ha sido desarrollado en lenguaje C++, ya que presenta rutinas de bajo nivel muy rápidas y rutinas de alto nivel muy potentes para el cálculo. Las primeras son utilizadas en procesos de tiempo crítico como la adquisición de los datos, mientras que las segundas lo son para el tratamiento y procesamiento de los mismos.

El diseño de la interfase entre el electrodo y el ordenador controla las características de la medida. El rango de potencial utilizado, la relación ruido/señal, velocidad, resolución, precisión, etc., son parámetros que deben estar equilibrados para obtener una medida óptima. El sistema de medida consta de las siguientes partes:

- * Un ordenador personal que incorpora una placa digital PIO-96 (Metraby) con 8 puertos de 8 bytes. Cada ciclo de entrada/salida tiene

un tiempo mínimo de 300 ns y el tiempo de espera puede ser seleccionado. Las conexiones de las señales digitales se realizaron utilizando cables planos de 50 hilos.

- * Un electrodo PAR 303A equipado con un microprocesador para su control. El control digital de la purga, gota, agitación..., así como el suministro de potencia que se realizó utilizando al conexión RS232 del electrodo. Las señales analógicas de salida fueron muestreadas a través de los conectores anteriores, para evitar los sistemas de filtrado que se incorporan en la RS232. El blindaje del cable se conectó a la masa del sistema para reducir la entrada de ruidos parásitos a través del mismo.

- * Las interfases realizan el tratamiento analógico de la señal y su conversión a componentes digitales. La interfase se compone de las siguientes partes:
 - a. Un potencióstato que controla y aplica el potencial al electrodo. Un conmutador externo permite el muestreo externo de la señal. Este potencióstato utiliza operacionales JFET de National Semiconductors (LF356N), siendo sus características principales la elevada velocidad de respuesta ($12 \text{ V}/\mu\text{s}$), bajo ruido ($12 \text{ nV}/\text{Hz}$) y alta resistencia de entrada (10^{12} ohmios). La salida del potencióstato al contraelectrodo se realiza mediante un interruptor CMOS MC14066B de Motorola, de una elevada velocidad de respuesta y bajo ruido.

 - b. Un convertidor corriente/voltaje (I/E) para transformar a potenciales la corriente que pasa a través del electrodo de

trabajo, amplificada por un factor que depende de la escala elegida. Los operacionales utilizados son OP-37 de Motorola con alta velocidad ($20 \text{ V}/\mu\text{s}$) y bajo ruido ($3 \text{ nV}/\text{Hz}$), capaz de medir corrientes del orden de nA en tiempos de μs . La utilización de otros JFET y resistencias de película metálica de baja tolerancia permiten una aceptable relación señal/ruido. Asimismo, se ha incorporado una serie de escalas de corriente (17) entre $\pm 100 \text{ nA}$ a $\pm 1000 \mu\text{A}$ (seleccionables desde el programa o manualmente) para obtener la máxima resolución del convertidor A/D. La salida del I/E puede conmutarse (manualmente o desde el programa) a una serie de filtros con distintas constantes de tiempo.

- c. La unidad de conversión transforma señales digitales recibidas desde el electrodo. El convertidor digital analógico (D/A) es un DAC-16B de Harris, de 16 bits con alta velocidad y resolución. El convertidor analógico digital es un AD 7672 de Analog Devices.

El programa de control ha sido desarrollado en Turbo C++ versión 2.0 en entorno MSDOS. Está estructurado en módulos de entrada de parámetros, comunicación con la interfase, tratamiento y presentación de los datos y almacenamiento.

El módulo de entrada de parámetros permite seleccionar el tipo de barrido (onda cuadrada, pulso diferencial o escalera), así como cada una de las variables necesarias (tiempo de purga, agitación, deposición, velocidad de barrido, incremento de potencial, etc.). El módulo de comunicación ha sido programado en lenguaje ensamblador para acelerar el tránsito de los

datos. La presentación de los datos permite diferentes opciones (suma de componentes, diferencia, derivadas, etc.) así como un menú para caracterizar el pico (altura, anchura, potencial, etc.). El tratamiento de señales es versátil, llevando a cabo composiciones de diferentes polarogramas, eliminación de corrientes de fondo, filtrado de ruido, etc. Finalmente, la señal puede ser almacenada en distintos formatos (binario, ASCII) permitiendo así su tratamiento mediante otros programas gráficos existentes en el mercado.

2.2.1.2 Métodos experimentales.

Reactivos

La preparación de los estándares metálicos se realizó a partir de diluciones consecutivas de patrones de níquel y cobalto de Sigma (Nickel Atomic Absorption Standard Solution, 1015 $\mu\text{g Ni/ml}$ y Cobalt Absorption Standard Solution 1025 $\mu\text{g Co/ml}$). Las concentraciones de los patrones finales eran 2×10^{-7} nM para el níquel, y 10^{-8} nM para el cobalto, cuando se analizaban muestras de agua de mar oceánica o costera, no contaminadas. El agua utilizada para la preparación de reactivos y disoluciones patrón de los metales fue agua Milli-Q, con 18 $\mu\text{S cm}$ de resistividad, con una concentración de fondo de níquel de 0.2 nM y unos 16 pM de cobalto aproximadamente, incluyendo la contaminación introducida por los reactivos. Las disoluciones patrón se prepararon en recipientes de plástico y fueron acidificadas con HCl (0.1 M), grado ARISTAR, para reducir al mínimo las adsorciones sobre las paredes del recipiente. Preparadas de esta forma, las disoluciones patrón tienen una duración de hasta 2 y 3 meses, para el níquel y, alrededor de 1 mes para el cobalto.

Metal total en disolución

La determinación del metal total se llevó a cabo utilizando radiación ultravioleta. La fotooxidación de las muestras de agua se realizó mediante lámparas de arco de mercurio de 1 Kilowatio de potencia durante un período de 3 a 4 horas en células de cuarzo de 200 ml de capacidad. La muestra a irradiar se acidificó añadiendo 100 μ l de HCl suprapuro (Merck o Aristar), para facilitar la digestión de la materia orgánica y evitar la adsorción metálica en la superficie del cuarzo.

Nutrientes

La determinación de nutrientes se realizó utilizando un autoanalizador *Scalar* de 4 canales (fosfatos, nitratos, nitritos y silicatos). Para la determinación de cada uno de estos parámetros se utilizaron los métodos descritos para los mismos (Grasshoff y col., 1983). Tanto reactivos como disoluciones fueron preparados en agua Milli-Q y para los blancos se utilizó agua destilada y agua de mar. Calibraciones independientes se realizaron con un espectrofotómetro ultravioleta-visible Shimadzu, modelo UV Graphicord.

Digestión de las muestras de algas

Se llevó a cabo utilizando un digestor de microondas modelo MDS-81D de CEM Corporation, con una potencia de 630 W \pm 70 W. El sistema puede realizar programas de un máximo de 9 pasos, en los que se puede elegir la duración y potencia de irradiación. Los contenedores son de teflón (120 ml) y cuentan con una válvula de seguridad interna para controlar los excesos de presión. La apertura y cerrado de los recipientes se realiza por medio de un sistema accesorio, para asegurar que se producen de forma

correcta.

La digestión se realizó en medio fuertemente ácido, utilizando una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$. Las condiciones de medida y la puesta a punto del método se discuten con detalle en el capítulo 4, dedicado al análisis de níquel y cobalto en algas.

Muestreo y almacenamiento del agua de mar

El muestreo se llevó a cabo en las diversas campañas oceanográficas realizadas utilizando botellas Niskin sin partes metálicas en su interior. Ello evita la posible contaminación cuando se utilizan tensores metálicos. El almacenamiento de las muestras se realizó en botes de polietileno congelados a -20°C . Los botes se lavaron primeramente con jabón DEACON (al 1 %), libre de fosfatos, posteriormente con ácido nítrico 5 M y finalmente se conservaron hasta el momento de su uso conteniendo ácido HCl 0.1 M. En el momento de su utilización a bordo del buque oceanográfico, eran enjuagados 3 veces con el agua a muestrear.

2.2.2 Puesta a punto del método.

2.2.2.1 Revisión de las técnicas electroquímicas de determinación de trazas de níquel y cobalto.

Los métodos iniciales para la determinación de níquel y cobalto por voltametría de redisolución catódica han utilizado un tampón de Borato/ NaOH para fijar el pH a 8.5 o bien un tampón de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, 0.1M

(pH= 9.2), y como complejante la dimetil-glioxima (DMG o butanodion-(2-3)-dioxima), en disolución de etanol (Gilbert, Powell y Fardy, 1988; Van Den Berg y Nimmo, 1987; Ngoc y Whitehead, 1986; Pihlar, Valenta, Nürnberg, 1986; Flora y Nieboer, 1980; Torrance y Gatford, 1985; Ngoc, Whitehead y Boussemart, 1989; Pihlar, Valenta y Nürnberg, 1981, Flora y col. 1980, Van den Berg y Nimmo, 1987). Las concentraciones idóneas, según Van Den Berg, serían: [DMG]= 10^{-4} M; [Borato]= 0.01 M; [NaOH]= 0.35 M. Sin embargo, para la determinación de cobalto en aguas oceánicas, cuyas concentraciones pueden llegar a valores inferiores a 30 pM, como sucede en el mar de los Sargazos (Jickells and Burton, 1988), se precisan métodos más sensibles. Así, Donat y Bruland (1988) sugieren otro método que utiliza como tampón el sistema Hepes (0.03 m)/NH₄OH (pH= 7.7), y como complejante la Nioxima (1-2 ciclohexanedion-dioxima), 10^{-4} m. Los límites de detección del método propuesto llegaban a 6 pM para el cobalto y 0.45 nM para el níquel, para 15 min. de deposición, además de 10 minutos adicionales para la purga. Al comparar ambas sensibilidades (nA/nM), para dos minutos de deposición, obtuvieron que con este último método la sensibilidad aumentaba de 54 a 98 para el cobalto, y 7 a 12 para el níquel. Zhang y col. (1988), sugirieron otro método que utiliza una mayor concentración de DMG (2×10^{-3} M) que el inicial dado por Pihlar y col. (1986) y un tampón de TEA/NH₄OH, (4×10^{-2} M, pH= 8.5). Las sensibilidades de los métodos son muy similares (Zhang y col., 1990), manteniendo los tiempos de análisis muy altos.

Bobrowski y Bond (1991), propusieron un método de determinación de cobalto en disoluciones con un alto contenido en Zn y en Cu. Para ello, utilizan como ligando orgánico la alfa-benzil dioxima, un tampón básico NH₃/NH₄Cl (0.1M, pH= 9.2) y nitrito sódico como catalizador de la reducción del complejo alfa-benzil dioxima-cobalto. El límite de detección para el

método fue 4.1×10^{-11} nM ($n= 8$) con 40 s de deposición.

Basándonos en estos dos últimos métodos y buscando mejorar los límites de detección, tiempo total de análisis, y fundamentalmente, su aplicación a la determinación de níquel y cobalto a bordo de buques oceanográficos en tiempo real, se realizaron varios estudios que se detallan a continuación. La exposición no sigue el desarrollo cronológico de los trabajos. En principio, se estudiaron diversos ligandos y los efectos de las diferentes variables, combinándolas hasta fijar las más idóneas. Dado que el efecto de la velocidad de barrido resultó ser de suma importancia para las metodologías desarrolladas, comenzaremos la presentación con los efectos de esta primera variable.

2.2.2.2 Efecto de la velocidad de barrido.

Para establecer el efecto del tipo de barrido de potencial y su velocidad sobre la sensibilidad de la determinación se llevaron a cabo diversos experimentos utilizando un amplio espectro de velocidades de barrido (entre 10 mV y 250 V/s) y diversos tipos de barrido, tales como onda cuadrada, pulso diferencial y escalera, midiendo la variación de la altura de pico en cada una de las componentes.

En la exposición del estudio de la elección del tipo de perturbación más adecuada a aplicar en VRC, se utiliza solamente el níquel, ya que el efecto sobre el cobalto es el mismo. Para homogeneizar los resultados, los trabajos se llevaron a cabo en agua de mar no irradiada, sin adición de tampón, al pH natural del agua (7.98) y con una concentración de metal de 13.6 nM, utilizando DMG 10^{-3} M. Los parámetros de deposición fueron 15 s a -0.8 V, al que siguió un período de quiescencia de 5 s a -0.8 V. El

incremento de potencial fue de 5 mV.

A efectos de nomenclatura, en los barridos de potencial en pulso diferencial y onda cuadrada, se distinguen dos tipos de corrientes que se originan en dos procesos diferentes:

- a. Corrientes de reducción del complejo organometálico, al final del pulso de potencial que denominaremos como "componente catódica".
- b. Corrientes de oxidación, al cambiar el potencial hacia valores más positivos, después del salto de potencial. A esta componente la denominaremos "anódica".

Al restar ambas componentes, se obtienen las corrientes faradaicas, proporcionales a la concentración del complejo organometálico.

La utilización de pulso diferencial a velocidades crecientes presenta importantes deficiencias en la definición del pico, debido al desarrollo de corrientes de capacitancia, que empiezan a manifestarse en cuanto se reducen suficientemente los tiempos de los pulsos aplicados y los tiempos previos a su aplicación (para lograr incrementar la velocidad de barrido). Debido a que los tiempos de lectura desde la aplicación del pulso de potencial y desde el inicio de la base del mismo son muy distintos, la intensidad de las corrientes de capacitancia de ambas componentes difieren notablemente. Ello provoca que la diferencia entre ellas no elimine esta componente, eclipsando la detección de los picos faradaicos.

La utilización de la onda cuadrada puede minimizar estos problemas

en un rango más amplio de velocidades, ya que los tiempos de lectura de las corrientes antes y después del pulso de potencial son iguales.

En las Figura 2 y 3 se puede observar que a partir de 0.5 V/s la sensibilidad disminuye, por lo que puede considerarse esta velocidad de barrido como la máxima utilizable en la voltimetría tradicional de onda cuadrada con resta de componentes.

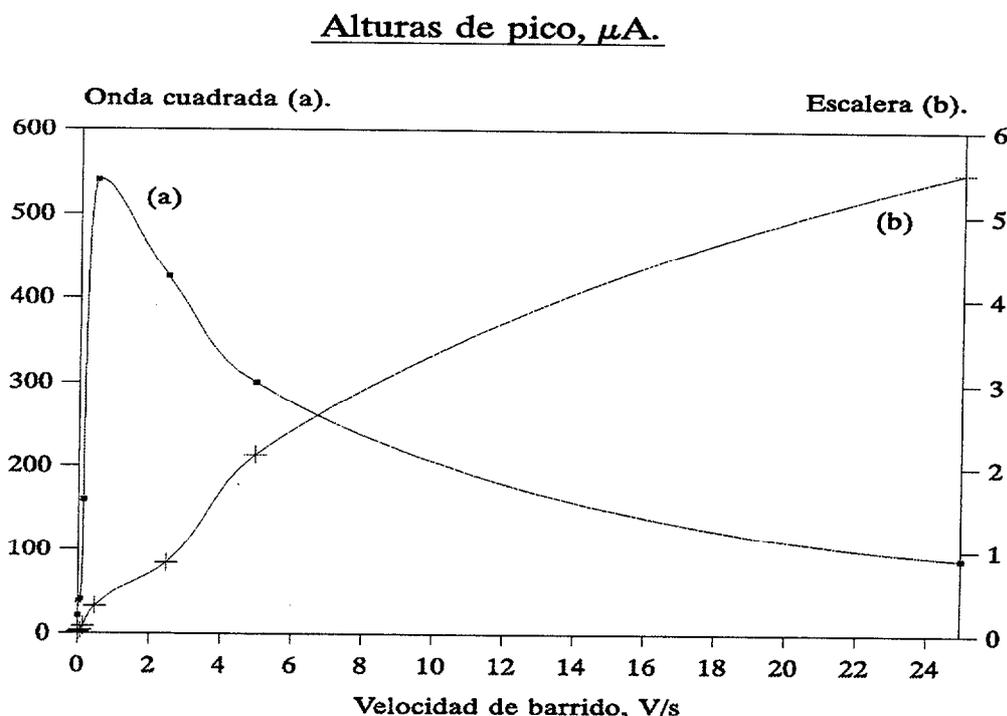


Figura 2. Efecto del tipo de perturbación sobre la altura de pico del níquel en función de la velocidad.

Al observar la Figura 2 se puede comprobar que en onda cuadrada, a medida que aumenta la velocidad de barrido incrementa la altura de pico (tanto para el níquel como para el cobalto) de la componente catódica. A partir de 0.1 V/s aproximadamente, empieza a aparecer en la componente "anódica", un pequeño pico que va siendo cada vez mayor a medida que la velocidad de barrido aumenta.

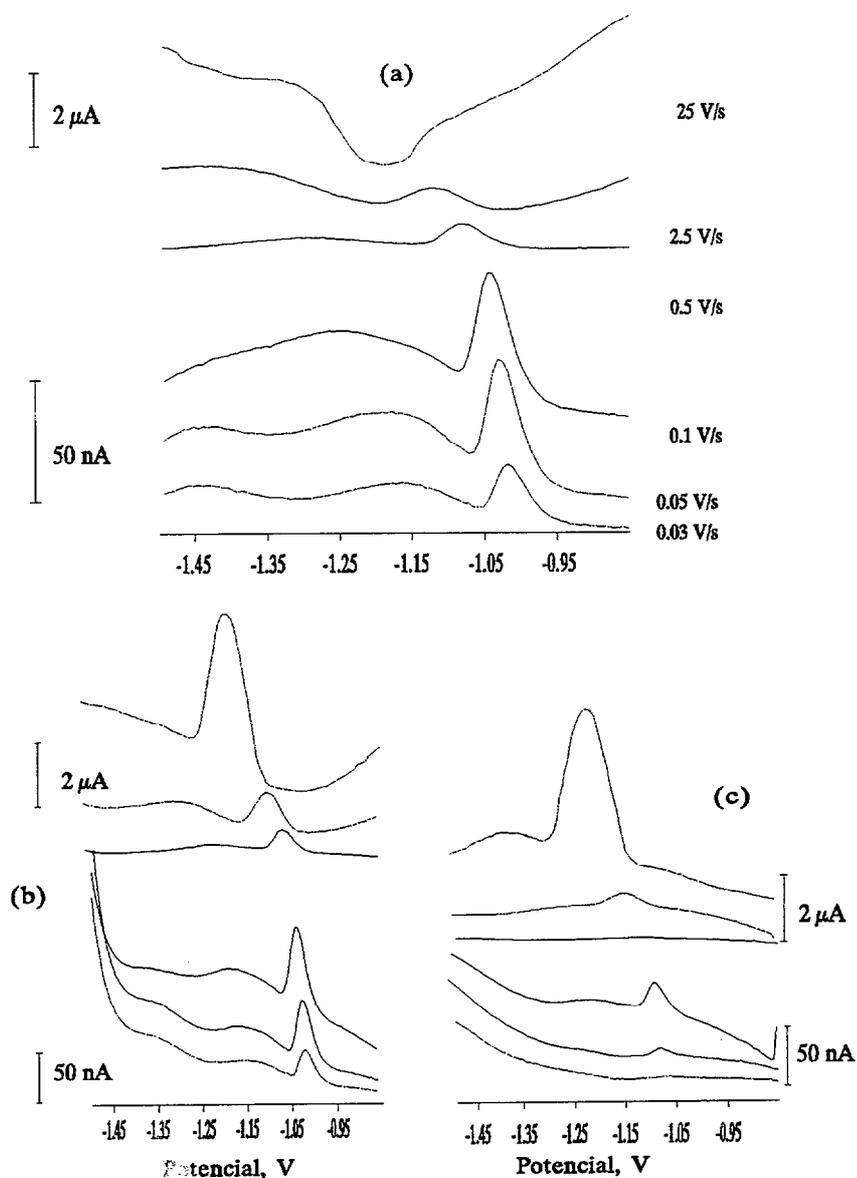


Figura 3. Evolución de la substracción (a) de las componentes "catódica" (b) y "anódica" (c) con la velocidad de barrido, para el níquel.

A velocidades mayores la altura de pico va disminuyendo hasta los 25 V/s donde la componente inferior es prácticamente igual a la que se obtiene en la componente superior de manera que la substracción de ambas, "anódica" y "catódica", origina una señal poco útil para fines analíticos, tal

como puede observarse en la Figura 2 (a). Por tanto, resulta evidente que en voltametría de alta velocidad carezca de sentido restar ambas componentes ya que no produce señal analítica de interés.

El crecimiento de la componente "catódica" podría explicarse teniendo en cuenta que la misma cantidad de sustancia es reducida en tiempos más cortos, produciendo una mayor intensidad de corrientes faradaicas. No existe limitación química en la velocidad de transferencia de masa a la superficie debido a que la sustancia electroactiva está adsorbida directamente sobre la doble capa eléctrica donde se produce la transferencia electrónica.

En cuanto al desarrollo de la componente "anódica" y su progresivo aumento con la velocidad de barrido, se han planteado varias hipótesis. En principio, podría pensarse que el incremento de la velocidad de barrido disminuye los tiempos disponibles para la reducción de la especie electroactiva. A velocidades elevadas, se mantiene una mayor cantidad de sustancia electroactiva sin reducir a potenciales más negativos, desplazándose los picos a valores más negativos y de forma tal que, aún en la base del pulso, aparecen procesos de reducción. A velocidades crecientes el proceso se agudizaría. Si éste fuera el caso, la componente catódica mediría las corrientes de reducción de aquella sustancia electroactiva que no tuviera tiempo de reducirse al potencial anterior.

Otra posible alternativa que puede explicar este comportamiento sería el efecto de la caída óhmica no compensada del potencióstato, que se manifiesta con mayor intensidad a velocidades altas. Aunque realizamos una revisión más profunda del efecto de la caída óhmica en la sección 2.2.2.3, podemos adelantar que cuando se reducen los incrementos de tiempo a los cuales se varía el potencial (para obtener velocidades de barrido mayores)

a valores inferiores a un tiempo crítico, el potencial al que se toma la medida no coincide con el deseado, sino que es inferior (o superior, en función del sentido del barrido) en una cierta magnitud que será tanto más importante, cuanto mayor sea el salto de potencial y la velocidad de barrido. Esta circunstancia provoca que los pulsos reales de potencial aplicados durante el barrido a elevadas velocidades, no se correspondan con los seleccionados. Por lo tanto es de esperar que ambas componentes, "catódica" y "anódica", confluyan progresivamente cuando se incrementan las velocidades de barrido, en la misma medida que los potenciales reales a los que son muestreadas también confluyen al mismo valor.

Es probable que ambas hipótesis se complementen a la hora de explicar los fenómenos experimentales observados. Para el estudio del efecto de la velocidad de barrido sobre la señal del níquel y el cobalto, se varió ésta desde 20 mV/s hasta unos 300 V/s. Se usaron los siguientes sistemas tamponantes: Hepes/ NH_4OH 0.03M (pH= 7.6), TEA/ NH_4OH 0.04M (pH= 8.3), Pipes/ NH_4OH 0.02M (pH=6.6) y Borato/ NaOH , 0.01M (pH=8.5). Como ligandos orgánicos se utilizaron: DMG 10^{-3}M y Nioxima $5 \times 10^{-4}\text{M}$. Se emplearon los cuatro sistemas tamponantes con ambos ligandos orgánicos, tanto para el níquel como para el cobalto, además de dos ensayos en los que no se utilizó tampón alguno, quedando la muestra al pH natural del agua de mar que resultó ser 8.17. La concentración de ambos metales se fijó aproximadamente en unos 10 nM, excepto en el caso del níquel con TEA y Hepes, que fue de 8.3 nM.

Para el caso de la onda en escalera, como se puede observar en las Figuras 4 y 5, el efecto de la velocidad de barrido sobre la altura de pico de ambos metales es el mismo, independientemente del sistema tamponante utilizado. Las observaciones más destacables las siguientes:

- 1^a. Aumento casi lineal de la altura de pico desde la velocidad de 20 mV/s hasta unos 5 ó 20 V/s, según el caso para el níquel y hasta los 50 V/s para el cobalto. A partir de este rango de velocidad la altura de pico aumenta mucho más lentamente con aquélla. Como puede observarse en la Figura 4, existe una región de velocidad de barrido de potencial, a partir de 140 V/s, en la que la altura de pico se mantiene prácticamente constante para ambos elementos, independientemente del sistema tamponante utilizado.

Según Pihlar y col. (1981) algo similar ocurría a baja velocidad empleando voltametría de pulso diferencial: entre 1 y 200 mV/s, la corriente de pico varía linealmente con la velocidad de barrido, por lo que medir a alta velocidad resultará mucho más ventajoso. Sin embargo, al mismo tiempo las corrientes de capacitancia aumentan linealmente con la velocidad, por lo que en el método propuesto por los autores, la velocidad de barrido se ve limitada a 100 mV/s. A mayores valores de aquélla la relación señal/ruido empeora debido a que el filtraje del ruido de la frecuencia de la fuente de alimentación (50Hz) es más crítico, por lo que los voltamogramas se ven distorsionados.

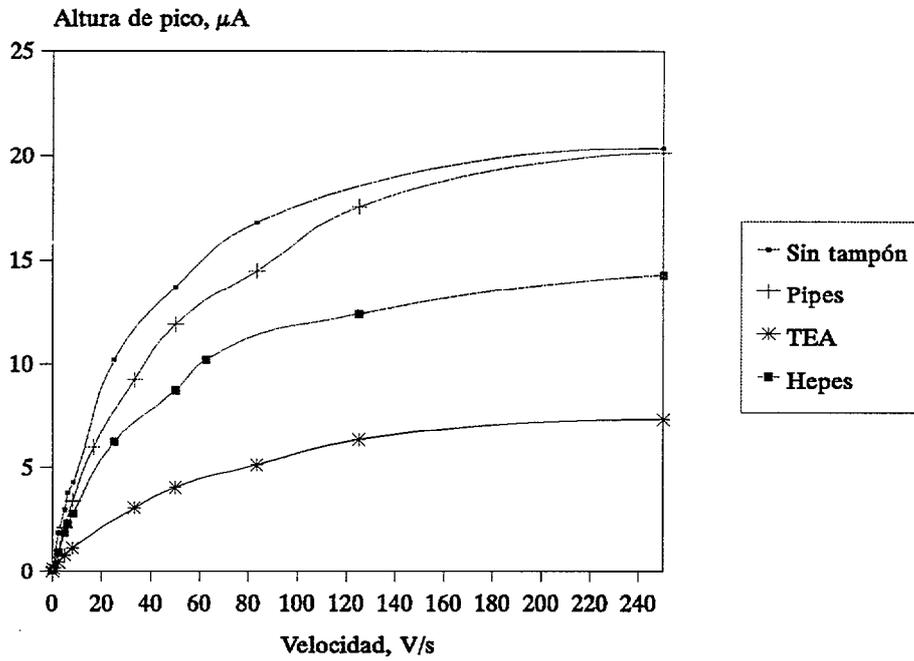


Figura 4. Efecto de la velocidad de barrido sobre la altura de pico del níquel, para diferentes sistemas tamponantes.

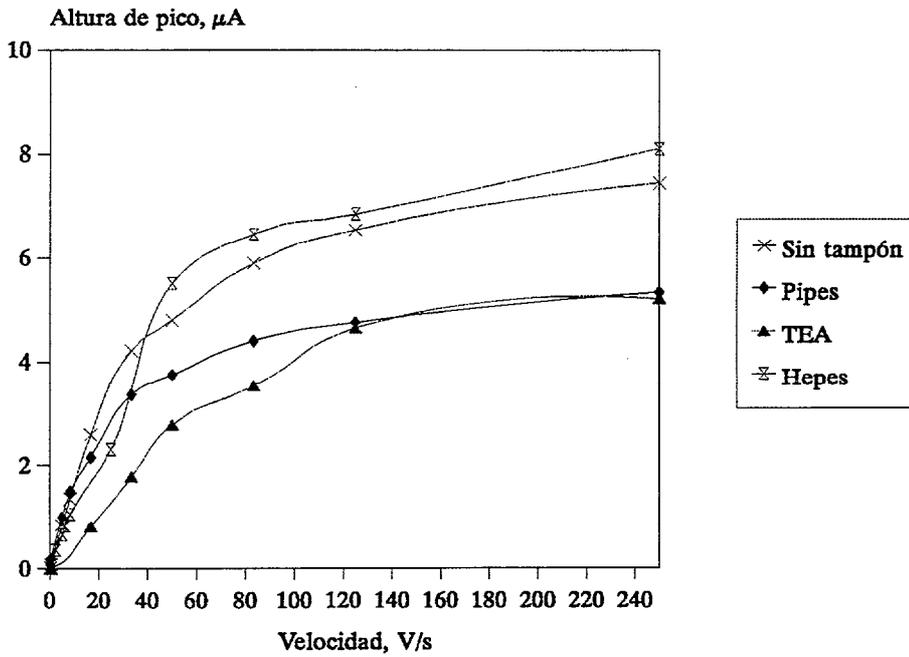


Figura 5. Efecto de la velocidad de barrido sobre la altura de pico del cobalto, para diferentes sistemas tamponantes.

El efecto de la velocidad de barrido sobre la altura de pico, se podría explicar de la siguiente manera: a baja velocidad, los complejos serán reducidos de manera gradual, cuando se alcance el potencial adecuado. Inicialmente, antes de alcanzar el potencial de pico, se reducirán aquellas moléculas cuya orientación (grado de adsorción o simple cercanía a la gota de mercurio), así se lo permita. Cada vez será mayor el número de moléculas que se reducen a medida que nos acercamos al potencial de pico, hasta alcanzar el cénit para dicho potencial, disminuyendo, a partir de éste, la cantidad de material que se reduce. Si esta variación de potenciales se realiza de manera rápida, las moléculas adsorbidas se verán forzadas a reducirse casi todas a la vez, obteniéndose un efecto sumatorio del número de moléculas que se reducen en un momento dado, y por tanto un aumento en las corrientes que se miden.

La pérdida de linealidad de la relación altura de pico/velocidad de barrido también se puede explicar por la caída óhmica que se produce entre el electrodo de trabajo y el de referencia (Pihlar y col. 1981). A alta velocidad el sistema polarográfico no tiene tiempo de establecer los potenciales que se pretendidos, entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, por lo que los potenciales que realmente se están aplicando son inferiores a los que suponemos, y por tanto la velocidad de barrido no será la calculada sino una inferior, cuyo valor desconocemos. La caída óhmica es más pronunciada a alta velocidad, debido a que las corrientes (tanto faradaicas como de capacitancia) son mucho mayores que a baja velocidad.

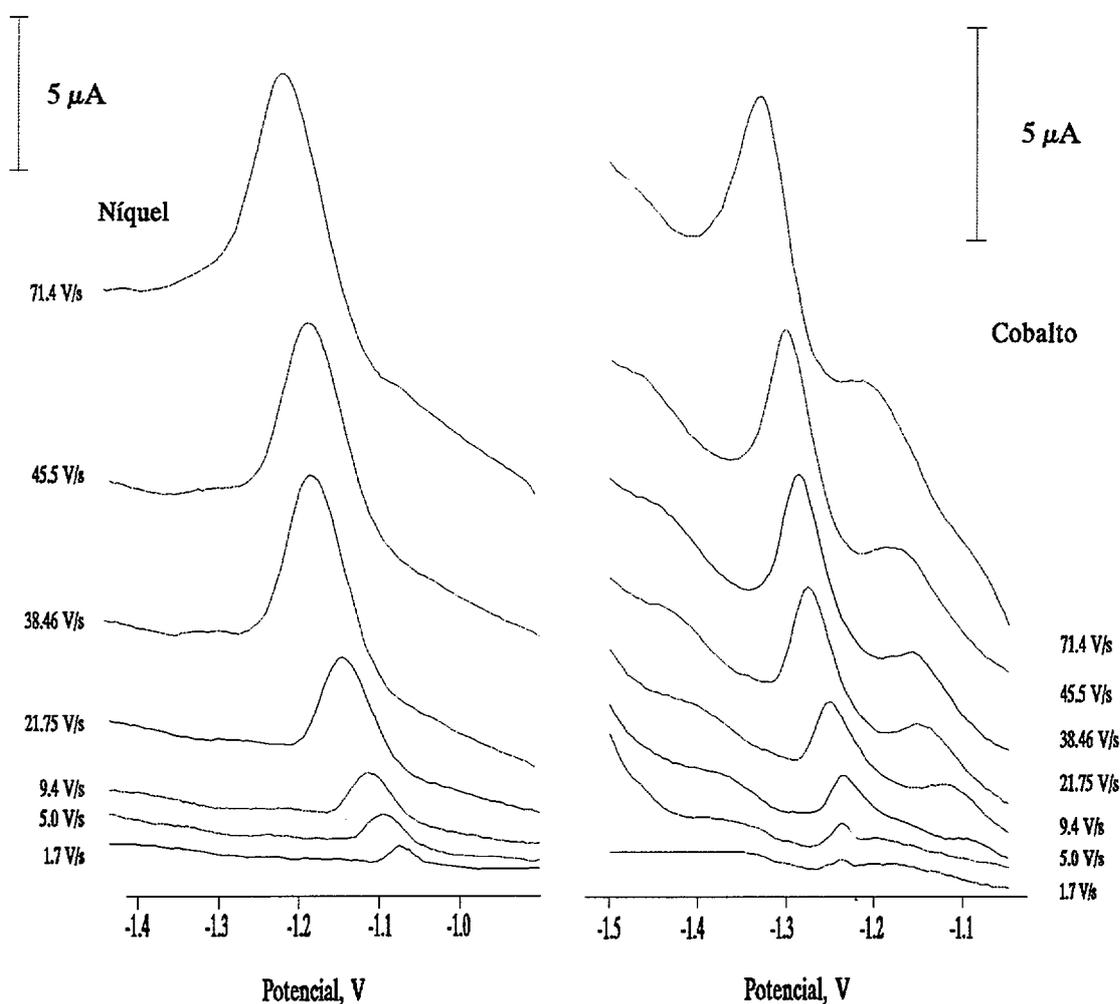


Figura 6. Picos de níquel y cobalto a diferentes velocidades de barrido.

En la Figura 6, se ilustra el efecto que tiene la velocidad de barrido de potencial sobre el aspecto de los picos de níquel y cobalto, por separado, para una concentración de níquel de 6.3 nM y cobalto de 3 nM. Se utilizó TEA 4×10^{-2} M (pH= 8.3) como tampón y DMG 0.001 M como ligando orgánico. El tiempo de adsorción fue de 15 s a -0.9 V con un incremento de potencial fue 5 mV, para el estudio del níquel. En el caso del cobalto el tiempo de adsorción fue de 60 s a -0.9 V, aplicándose un potencial "de limpieza" del níquel de -1.05 V durante 5 s.

- 2^a. Desplazamiento de los picos hacia valores de potencial más negativos, a medida que se aumenta la velocidad de barrido, sobre todo a altas velocidades, tal como puede observarse en la siguiente gráfica.

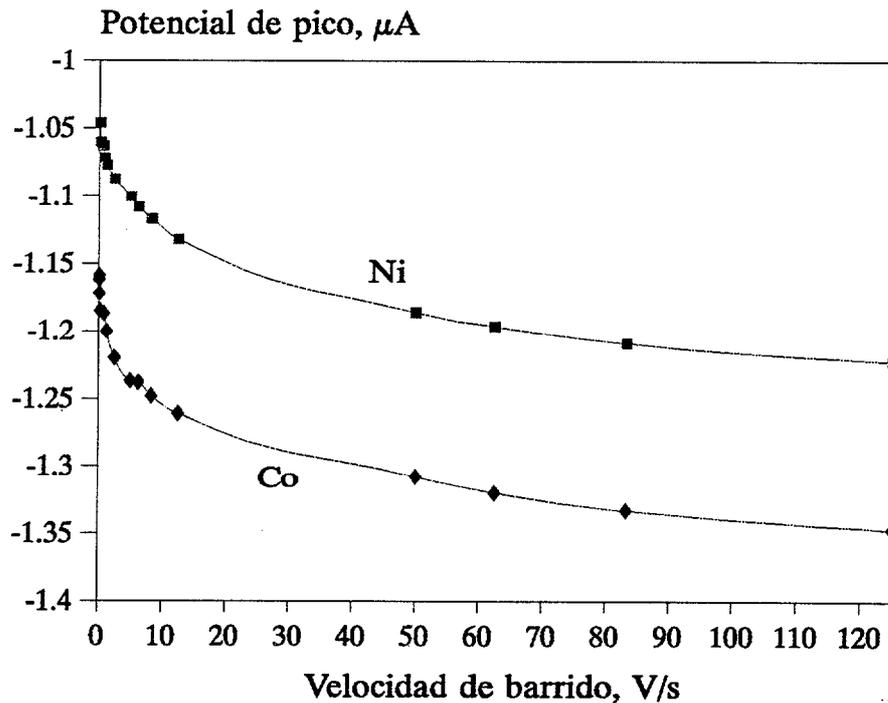


Figura 7. Evolución de los potenciales de pico con la velocidad de barrido.

Este efecto también se puede explicar mediante la caída óhmica: al estar aplicando potenciales menores (más positivos) de los que pretendemos, el sistema polarográfico asigna potenciales más negativos que los que corresponderían a las corrientes registradas, en un momento dado.

Para entender todo esto, se puede considerar que la gota de mercurio, el electrodo de trabajo, se comporta como un condensador que se carga y descarga cada vez que se cambia el potencial. Cuando se produce un cambio de potencial el electrodo tarda un tiempo determinado, característico, en alcanzar este nuevo potencial. Esto es lo que se conoce como constante de

tiempo de la célula, la cual limita el incremento de potencial aplicado. Las corrientes medidas a tiempos menores que dicha constante corresponden con potenciales menores a los programados. La constante de tiempo depende del tamaño del electrodo de trabajo, del diseño de la célula, de la composición de la disolución, etc. (Pérez Peña y col. 1994). A bajas velocidades, el tiempo que se espera después de cambiar el potencial para medir las corrientes, es suficiente para que el electrodo sea capaz de aplicar el potencial deseado, pero a altas velocidades la doble capa no tiene tiempo suficiente para aplicar los potenciales seleccionados.

De esta manera se puede entender que a partir de una determinada velocidad el aumento de la altura de pico no sea lineal con aquella, ya que realmente no estamos aplicando los potenciales adecuados sino valores inferiores a éstos, es decir, estamos realizando el barrido de potencial a una velocidad inferior de la que creemos.

Esto explica que, a alta velocidad, se pierda la linealidad que se debería observar entre la altura de pico y la velocidad, aumente la anchura de los picos y desplazamiento de los potenciales de reducción hacia valores más negativos.

3^a. Aumento neto de la anchura según la velocidad, tal como puede apreciarse en la Figura 8.

Esto puede dar lugar a problemas de solapamiento de picos cuando se mide más de un metal con potenciales redox muy próximos, como ocurre en el caso del níquel y el cobalto, cuyos potenciales de pico están a unos 150 mV (Pihlar y col. 1981). Al representar la evolución de la relación altura/ancho de pico frente a la velocidad de barrido (Figura 9) se observa

que a la velocidad de 60 V/s la relación es óptima para el cobalto, mientras que para el níquel ésta se da a 80 V/s. Por tanto como solución de compromiso, y con la idea de favorecer la señal del cobalto se recomienda una velocidad de barrido de potencial de unos 65 V/s, ya que a dicha velocidad de barrido, se obtendrían las alturas de pico máximas para ambos metales, con un ensanchamiento de pico que no produzca interferencias entre ambos.

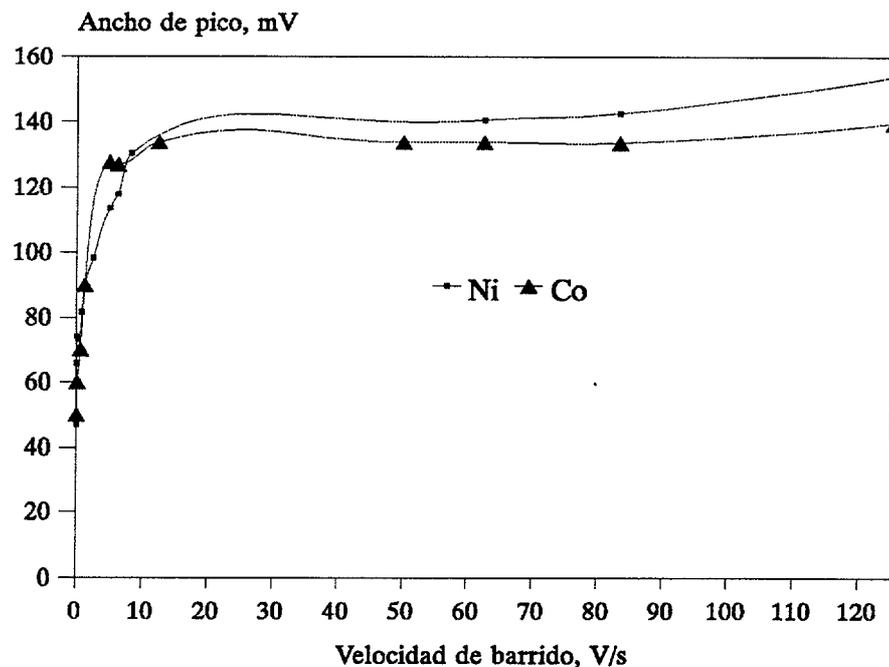


Figura 8. Variación del ancho de pico con la velocidad de barrido.

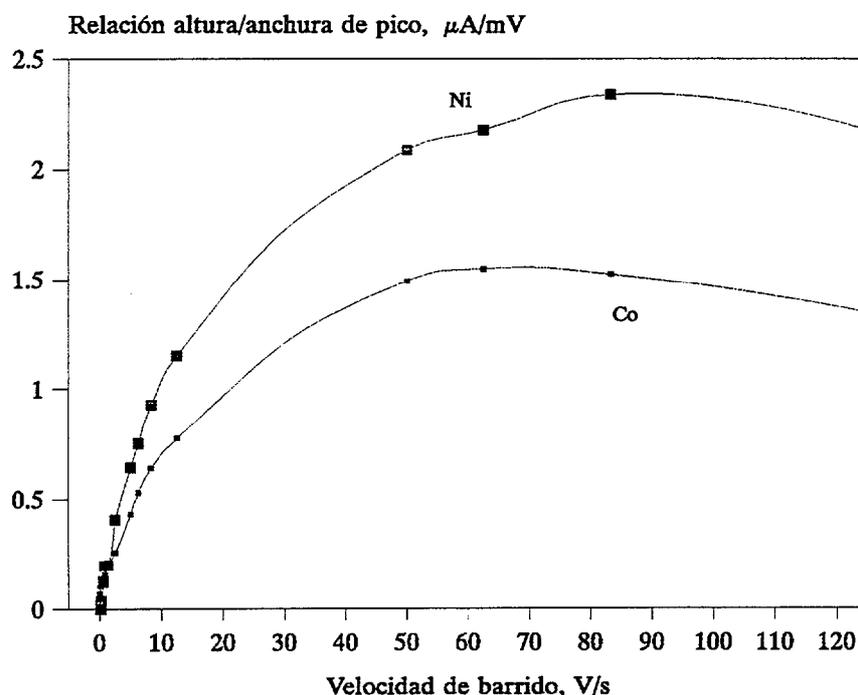


Figura 9. Relación alto/ancho de pico frente a la velocidad de barrido.

2.2.2.3 La caída óhmica a alta velocidad. Su compensación.

Cuando una corriente I , pasa a través de una célula electroquímica puede darse un error en el control de los potenciales, debido a la resistencia no compensada R_u , que produce una caída de potencial. Dicha caída de potencial debe compensarse, porque de no ser así el potencial medido entre el electrodo de referencia y el de trabajo no sería el deseado. Pequeños valores de R_u pueden producir grandes errores en el control del potencial, durante el barrido (Popkirov, 1993), especialmente cuando se emplean velocidades elevadas.

Los efectos constatados por Imbeaux y Savéant (1971) de la caída óhmica fueron los siguientes :

1. Desplazamiento de los potenciales de pico, hacia valores más negativos en el caso de reducciones y hacia valores más positivos en caso de oxidaciones.
2. Disminución de la corriente de pico, con respecto a la que cabría esperar para una determinada velocidad.
3. Aumento de la anchura de pico.

La magnitud de la caída óhmica depende, entre otros factores, de:

- a. La concentración de especie electroactiva. Al producirse la reducción del complejo organometálico adsorbido en el electrodo de trabajo, aparecen las corrientes faradaicas, es decir, tenemos una resistencia variable en el tiempo cuya magnitud dependerá de la cantidad de material adsorbido que se reduce.
- b. El área del electrodo de trabajo. La aparición de la caída óhmica está relacionada con el tamaño del electrodo, de manera que al disminuir el área de éste, la caída óhmica también disminuye. En este sentido, el uso de microelectrodos (con diámetro del orden de $10 \mu\text{m}$) ha significado un importante avance en la obtención de mayores velocidades de barrido, reduciendo la ventana de detección de las técnicas cinéticas electroquímicas (Andrieux y col., 1988 y 1988 bis).
- c. La resistencia de la célula, determinada en gran medida por la resistencia de la disolución. En la aplicación de las técnicas de "alta velocidad" al análisis de agua de mar, dicha resistencia no va a ser tan importante debido a la alta concentración de electrolito presente en

la muestra, como en muestras de aguas con bajo contenido en sales (aguas de abasto, de ríos, lagos, etc.). A medida que se aumenta la velocidad de barrido, la conductividad de la disolución se vuelve cada vez más crítica. A altas velocidades los picos obtenidos en agua Milli-Q, son bastante más anchos y peor definidos que en agua de mar. Por tanto, para medidas en aguas con bajo contenido en iones, es conveniente, disminuir la velocidad de medida (10 ó 20 V/s), o bien utilizar un electrolito de fondo, como puede ser el propio sistema tamponante, de manera que se evite la disminución de la velocidad, el ensanchamiento de pico y pérdida de resolución que cabe esperar en tales condiciones. En la siguiente gráfica (Figura 10) se ilustra el efecto, que sobre el pico del níquel tiene la caída óhmica debido a la baja conductividad de la disolución. Como puede observarse, la altura de pico de la muestra de agua de mar es mucho mayor que en la muestra de agua Milli-Q, además de estar mejor definido, tener una línea base más horizontal y estar menos desplazado hacia potenciales más negativos. Todos éstos son los efectos característicos de la presencia de la caída óhmica.

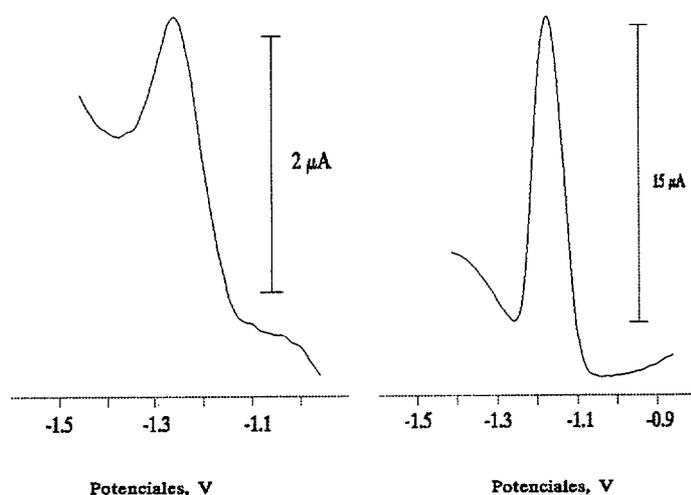


Figura 10. Pico de níquel de 14 nM, en agua Milli-Q (izquierda) y en agua de mar, a alta velocidad de barrido.

En este estudio no se añadió tampón y el pH era el natural del agua de mar que resultó ser 8.02. La velocidad de barrido de potencial fue de 50 V/s y el incremento de potencial, de 5 mV. La deposición se realizó durante 15 s a -0.8 V.

- d. La velocidad de barrido. Este factor es de especial importancia, ya que, a partir de las variaciones de las características del pico con la velocidad de barrido se puede obtener información acerca del mecanismo faradaico.

Se podría esquematizar el sistema de tres electrodos mediante el siguiente circuito electrónico (Figura 11), donde:

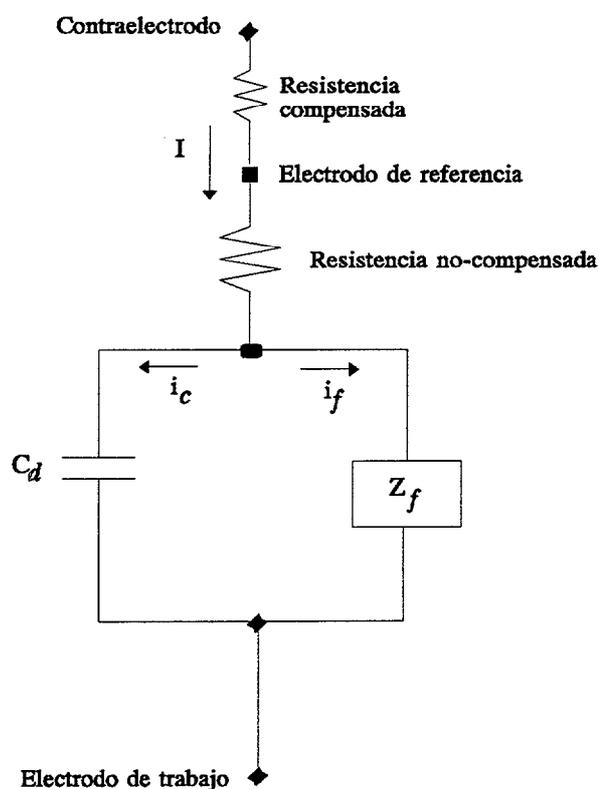


Figura 11. Circuito electrónico equivalente al sistema de tres electrodos.

- * La **resistencia compensada**, es la caída óhmica que ha sido compensada al introducir el sistema de tres electrodos, controlados por un potencióstato. En voltametría de redisolución catódica y durante el período de deposición, resulta necesaria su compensación debido a que la reducción-oxidación de sustancias electroactivas en este período produciría caídas de potencial que alteran el potencial de acumulación.

- * i_c e i_f son las componentes, de capacitancia y faradaica de la corriente total.

- * C_a es un condensador puro que representa la "doble capa", la interfase eléctrica que se produce entre dos medios de propiedades diferentes como son la disolución y el mercurio del electrodo de trabajo. La adsorción y el barrido de potencial hace que la doble capa se cargue y descargue, actuando como un condensador y generando las corrientes de capacitancia. Se considera que en el período inicial del barrido se produce una variación temporal de las corrientes de capacitancia hasta alcanzar un valor constante (Imbeaux y Sevéant, 1970).

- * Z_f representa una resistencia variable con el tiempo, o impedancia, que aparece por la existencia de material electroactivo, adsorbido en el electrodo de trabajo, que se está reduciendo (u oxidando, en VRA). Es esta componente de la corriente total la que interesa cuantificar y aislar del resto. Se considera que adquieren valores medibles sólo cuando las corrientes de capacitancia han alcanzado un valor constante (Imbeaux y Savéant, 1970).

Los métodos más utilizados para minimizar la caída óhmica son dos:

Primero. La compensación por retroalimentación positiva, en la que se asume que el valor de R_u es constante a lo largo de la medida, aunque en la práctica sabemos que varía con el tiempo, el potencial aplicado, etc. En esta técnica se aplica una corrección de voltaje proporcional a la corriente detectada, considerando que la caída de potencial es directamente proporcional a la intensidad de dicha corriente. Por tanto, se incrementa el valor del potencial en una magnitud proporcional a la corriente, en un proceso de retroalimentación positiva. Hay que tener en cuenta que la compensación total nunca se alcanza, independientemente de las condiciones experimentales (Imbeaux y Savéant, 1970).

Su principal ventaja estriba en que la corrección es continua, por lo que sigue siendo efectiva aún en los barridos más rápidos. Sin embargo, la ganancia en la retroalimentación es fijada por el operador, lo cual puede ser un proceso tedioso y subjetivo. Si el ajuste es muy bajo, la compensación se realizará en un bajo porcentaje y si es excesivo pueden producirse fuertes oscilaciones del potencióstato, lo cual invalidará la medida, al aparecer ruidos que enmascaran el pico.

Segundo. Un método más sofisticado para compensar la caída óhmica es el de interrupción de corriente. Se basa en que la caída de voltaje IR a través de la resistencia no compensada desaparece instantáneamente cuando se interrumpe la corriente ($I=0$). Esta interrupción de la corriente no afecta al proceso electroquímico que se da en el electrodo, debido a que la caída

del potencial real es lenta y la interrupción de la corriente se produce durante un tiempo lo suficientemente corto (por ejemplo, del orden de varios microsegundos). De esta manera, la caída IR se puede medir repetidamente y ser aplicada la correspondiente corrección a la entrada del potencióstato.

Esta técnica de compensación tiene algunas ventajas sobre la de retroalimentación positiva, como son:

- 1ª. El efecto de corrección de la caída óhmica es mayor.
- 2ª. La compensación no depende de los cambios de la resistencia no-compensada a medida que el barrido progresa.
- 3ª. El usuario no necesita realizar ningún ajuste.

Sin embargo, presenta algunas desventajas con respecto al método anterior:

- 4ª. La corrección se da en tiempos finitos, por lo que no es aplicable a barridos de alta velocidad.
- 5ª. Si la corrección no se renueva frecuentemente, ésta puede resultar errática.
- 6ª. En algunos casos esta técnica puede hacer que todo el sistema oscile.

La compensación de la caída óhmica ha sido muy estudiada a

velocidades de barrido del orden de 10^6 V/s, utilizando ultramicroelectrodos como técnica cinética electroquímica (Andrieux et al., 1988). En el presente trabajo se ha empleado una técnica de retroalimentación positiva con un doble objetivo:

- * Demostrar que los efectos observados sobre los picos de reducción de los complejos de níquel y cobalto, son debidos a la caída óhmica provocada por la resistencia no compensada.
- * Mejorar la calidad de la señal, con vistas a su aplicación desde el punto de vista analítico.

En este sentido, se ha realizado un estudio cinético comparativo en onda de escalera (con níquel y cobalto por separado) del efecto de la compensación de la caída óhmica. En este estudio se compara el desplazamiento del potencial de pico, la altura de pico y el ancho de pico para ambos metales, compensando y sin compensar la caída óhmica. Las condiciones de dicho estudios fueron las siguientes:

- [Hepes]= 0.01 m (pH a 7.6)
- [DMG]= 5×10^{-4} M
- [Ni]=4 nM
- [Co]= 5 nM
- Incremento de potencial: 5 mV.

Para el estudio del níquel el tiempo de deposición fue de 15 s a -0.7 V y un período de quiescencia de 5 s a -0.7 V. En el estudio del cobalto, se aplicó un tiempo de adsorción de 30 s a -0.97 V y un período de quiescencia de 5 s a -0.8 V.

Los efectos de la compensación de la caída óhmica sobre la altura de

pico, al aumentar la velocidad de barrido, quedan reflejados en las siguientes figuras (Figuras 12, 13).

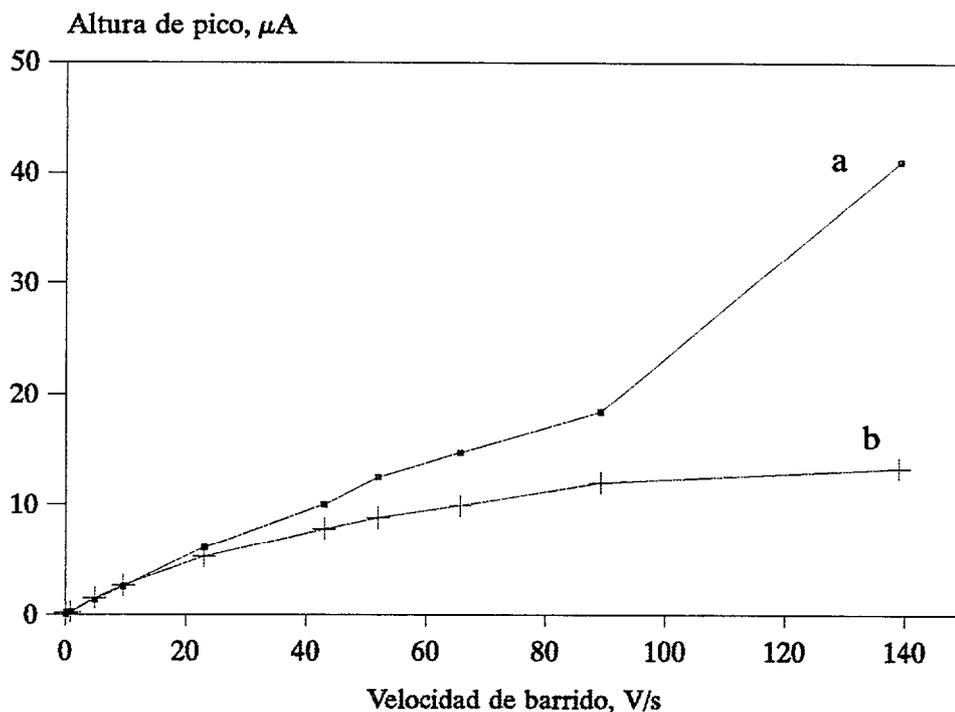


Figura 12. Evolución de la altura de pico del Ni con la velocidad de barrido, compensando (a) y sin compensar (b).

Podemos observar que a bajas velocidades, hasta unos 10 V/s, coinciden las alturas de pico en ambos casos. A partir de esta velocidad la diferencia se va haciendo cada vez más evidente siendo máxima a la mayor velocidad alcanzada en este estudio, que fue de unos 140 V/s. A bajas velocidades el efecto de la compensación es casi despreciable ya que, con tiempos de medida largos la gota de mercurio tiene tiempo de establecer los potenciales adecuados en cada instante. A velocidades superiores la caída óhmica es cada vez mayor por lo que el efecto de la compensación es más evidente cuanto mayor sea la velocidad.

Para el caso del cobalto tenemos un efecto muy semejante, como se puede observar en la Figura 13.

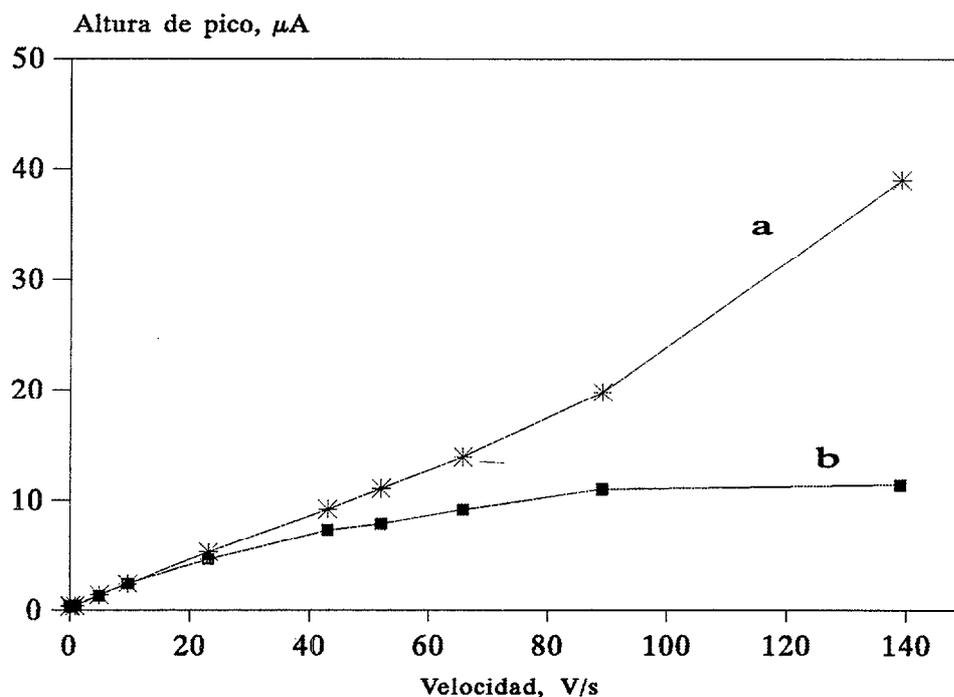


Figura 13. Evolución de la altura de pico del cobalto con la velocidad, compensando (a) y sin compensar (b).

Con respecto al desplazamiento de pico hacia potenciales más negativos, también se observa que en las señales de ambos metales en las que se ha compensado la caída óhmica, el potencial de pico se desplaza menos, hacia valores más negativos (Figuras 14 y 15).

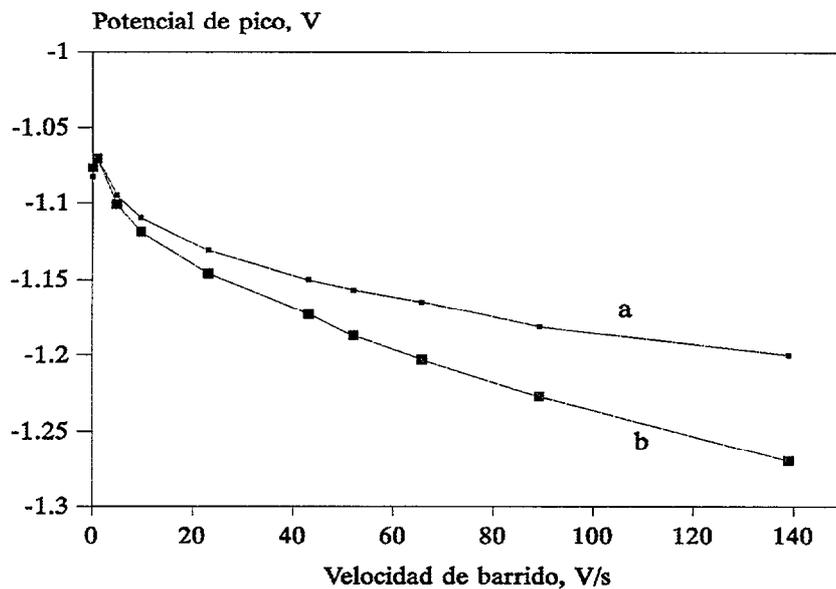
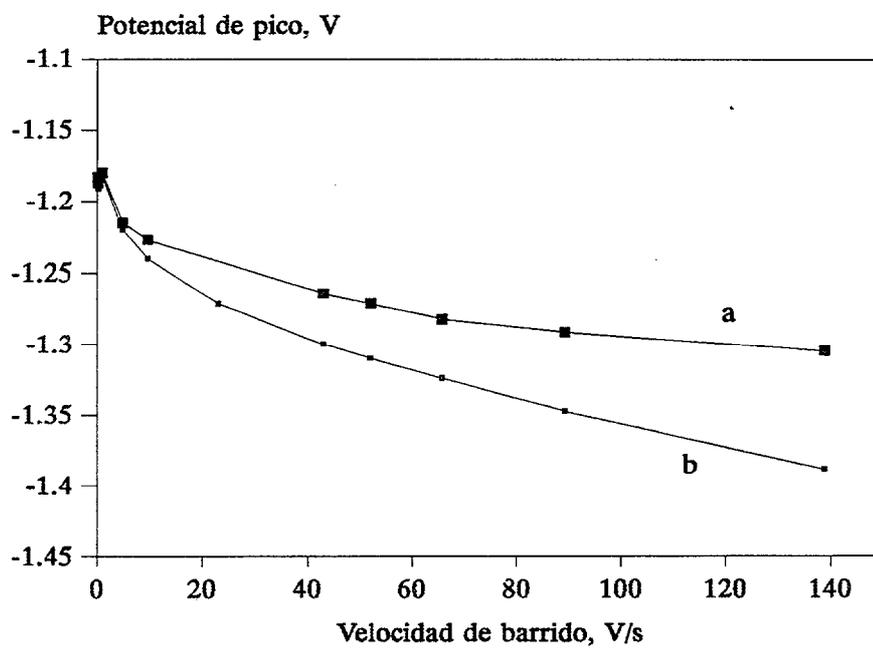


Figura 14. Evolución del potencial de pico del Ni, compensando (a) y sin compensar (b).



(b).
Figura 15. Evolución del potencial de pico del cobalto, compensando (a) y sin compensar

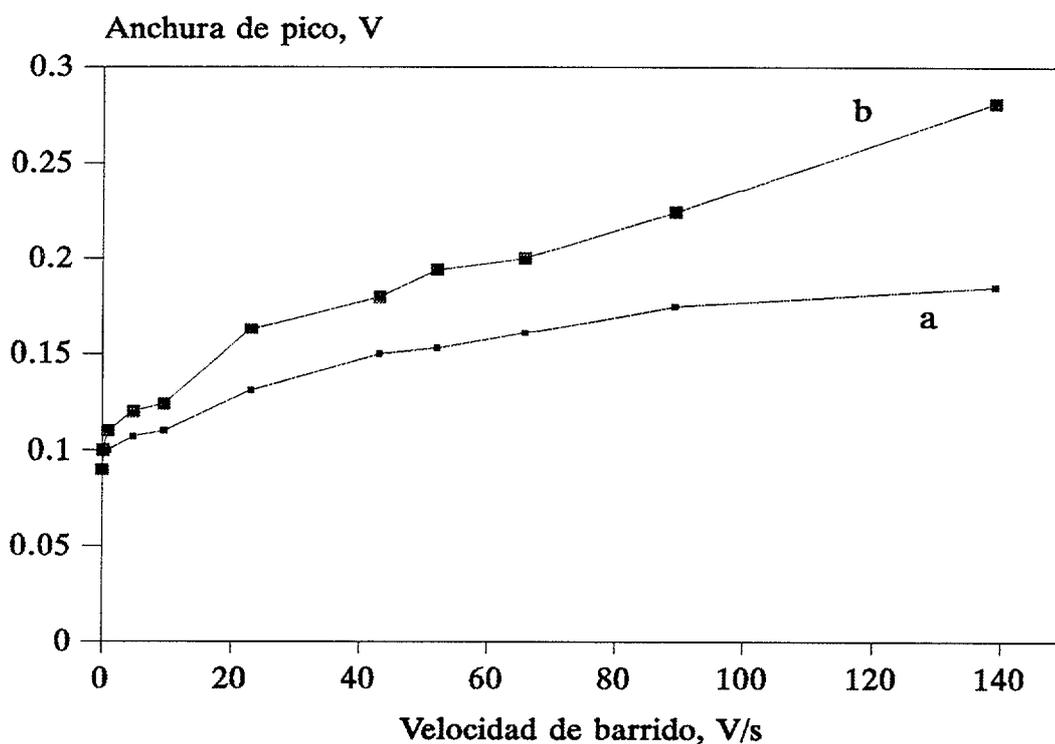


Figura 16. Evolución del ancho de pico del níquel compensando (a) y sin compensar (b).

Al compensar la caída óhmica, el polarógrafo se acerca a las velocidades de barrido de potencial ideales, es decir, las que debería aplicar. La compensación de la caída óhmica se realiza sólo parcialmente, debido a que el sistema autooscila cuando se trata de alcanzar una compensación total. A alta velocidad, la compensación logra disminuir la anchura de pico (Figuras 16 y 17), incrementar su altura y minimizar el desplazamiento de los potenciales de pico, con respecto a los valores obtenidos sin compensar. Demostramos así, que estos efectos que sobre los picos tiene la alta velocidad de barrido en voltametría de redisolución catódica, son fundamentalmente producidos por la caída óhmica.

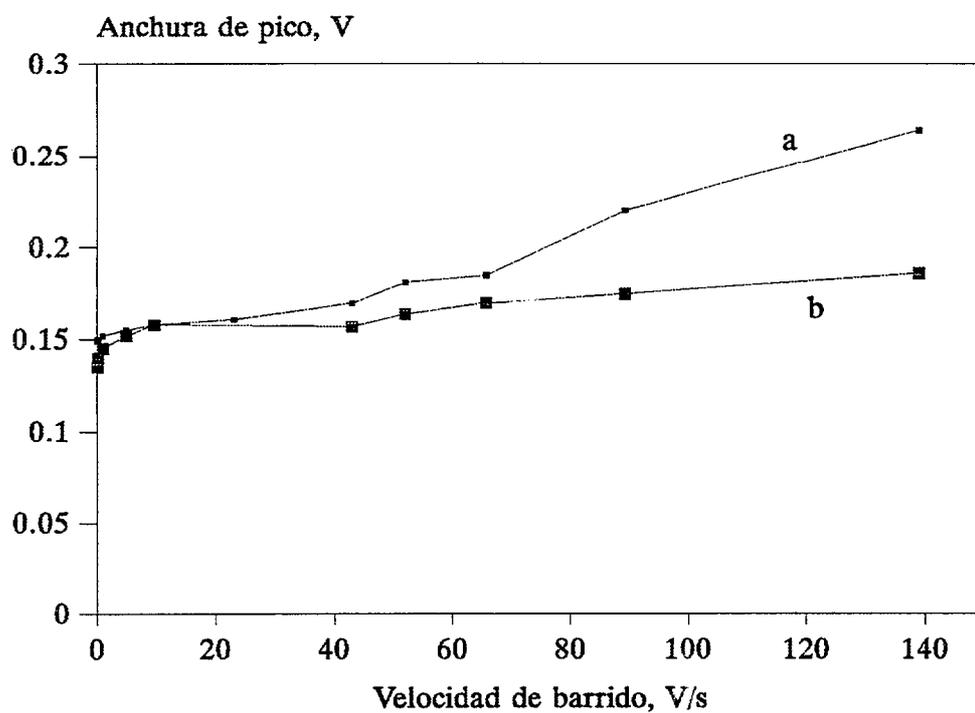


Figura 17. Evolución de la anchura de pico compensando (a) y sin compensar (b).

En las siguientes gráficas (Figuras 18 y 19) se evidencia el efecto de la compensación de la caída óhmica a alta velocidad, por el aspecto de los picos de níquel y cobalto. Los picos de níquel han sido obtenidos a una velocidad de barrido de 139 V/s y los de cobalto a una velocidad de 89 V/s.

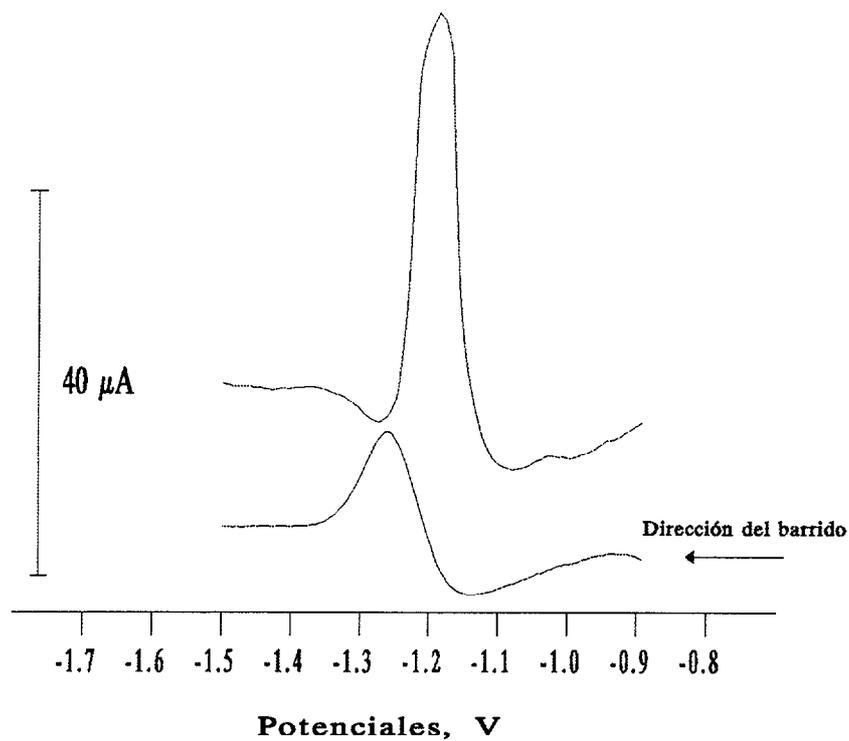


Figura 18. Picos de níquel compensando (pico superior) y sin compensar.

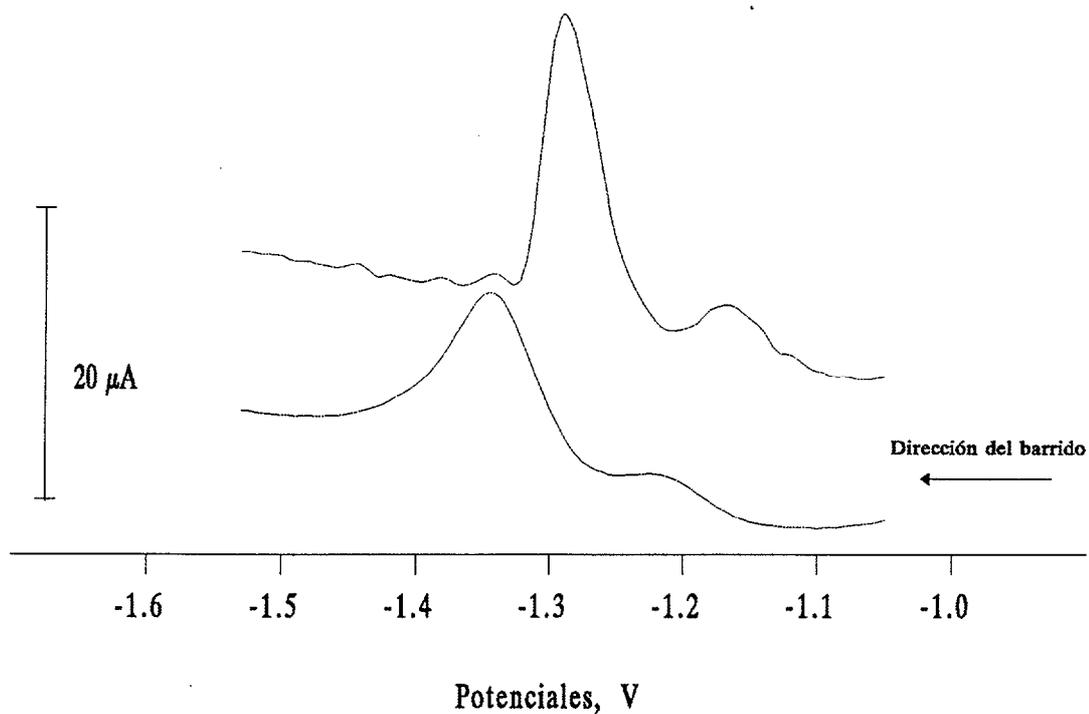


Figura 19. Picos de cobalto, compensando (pico superior) y sin compensar.

Como puede observarse en las gráficas anteriormente expuestas, las señales de ambos metales mejoran notablemente cuando se compensa la caída óhmica: la altura de los picos es mayor (del orden del doble), mejorando la sensibilidad con respecto a la técnica sin compensación; y la anchura de pico disminuye, lo que resulta interesante para la medida de picos próximos.

El desarrollo de las técnicas de compensación han tenido como principal motivación la obtención de barridos cada vez más rápidos con el objeto de estudiar la cinética del proceso de óxido-reducción. En esta Tesis se pretende demostrar que las medidas a alta velocidad de barrido, incorporan interesantes ventajas con respecto a las técnicas analíticas convencionales de medida, como son la onda cuadrada y el pulso diferencial. En este sentido la compensación de la caída óhmica juega un papel importante en la obtención de señales de mejor calidad.

2.2.2.4 Medidas en régimen turbulento.

Al finalizar el período de adsorción el complejo organometálico se distribuye alrededor de la superficie de la gota de mercurio, formando una película insoluble alrededor de ésta. Para asegurar que la disolución se encuentre en condiciones de quietud y evitar el ruido producido por la agitación durante la fase de barrido de potencial, hasta ahora siempre se ha utilizado un período de quiescencia anterior al barrido, entre 5 y 15 segundos de duración.

Una de las ventajas que presentan las medidas a alta velocidad de barrido, es la posibilidad de eliminar el tiempo de quiescencia, cosa que es

imposible a baja velocidad debido al ruido que produce la agitación de la disolución. Además, debido a la rapidez de la medida se eliminan fuentes de ruidos que, a bordo de buques oceanográficos pueden ser importantes, como las vibraciones de los motores y las oscilaciones de la corriente eléctrica. La explicación por la que las medidas a alta velocidad evitan estos ruidos puede residir en la duración de la fase de barrido de potencial, que es de frecuencia mucho más corta que la de dichos ruidos. En la Figura 20 se puede observar que midiendo con y sin quiescencia, a baja y alta velocidad, no existe diferencia entre las picos obtenidos a alta velocidad independientemente de que exista o no quiescencia, mientras que a baja velocidad, si se prescinde del período de quiescencia, el ruido enmascara totalmente la señal.

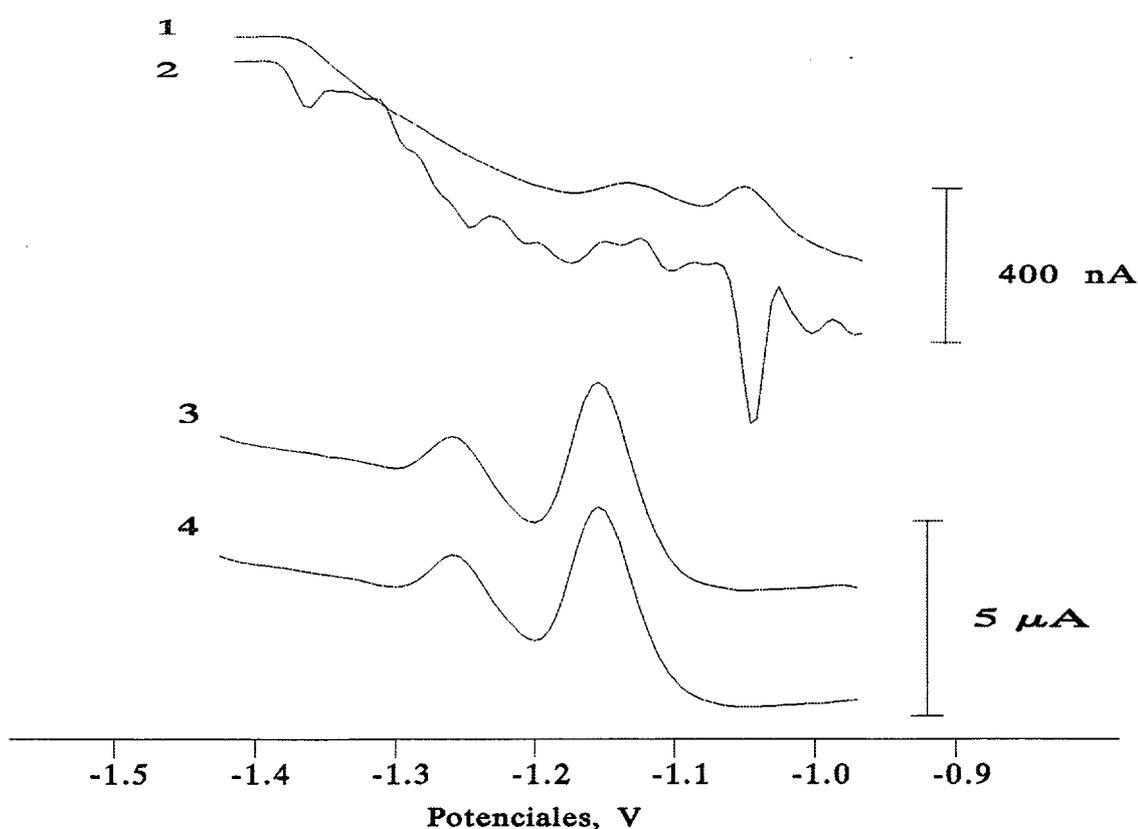


Figura 20. Picos de níquel y cobalto, (1) a baja velocidad con quiescencia, (2) a baja velocidad sin quiescencia, (3) a alta velocidad sin quiescencia, (4) a alta velocidad con quiescencia.

Una de las aplicaciones más interesantes de esta característica de las medidas a alta velocidad, es la posibilidad de aplicar la técnica al diseño de sensores para medida *in situ* de metales pesados, en los que el ruido, debido al movimiento o a las vibraciones de la embarcación se ve muy disminuido o casi anulado.

Las condiciones de este estudio son las siguientes: [Co]= 0.266 nM, [Ni]= 3.5 nM, [Hepes]= 0.06 m, [DMG]= 0.01 M, pH= 7.7. La adsorción duró 1 minuto a -0.8 V, la limpieza del níquel se realizó durante 0.1 s a -1.085 V y la quiescencia durante 5 s a -0.8 V.

2.2.2.5 Corrección de la línea base.

Hemos visto que uno de los problemas que presentan las medidas a alta velocidad es la aparición de importantes corrientes de capacitancia, sobre las cuales aparecen las corrientes faradaicas. Dichas corrientes presentan el inconveniente de disminuir la definición de los picos, lo cual puede inducir a error a la hora de determinar la altura de pico y por tanto la concentración del metal.

Es posible eliminar esta interferencia mediante la sustracción de dichas corrientes de capacitancia, empleando un voltamograma en el que aparezcan todas las corrientes que se quieren eliminar, excepto por supuesto, las corrientes faradaicas de reducción de los complejos de níquel y cobalto. Se puede obtener dicho voltamograma, que será utilizado como blanco, con los mismos parámetros electroquímicos (velocidad de barrido, tiempo y potencial de adsorción, etc.), pero sin añadir DMG, realizando un barrido de potencial, que será almacenado en el ordenador.

Al no existir DMG en la disolución no podrá adsorberse metal sobre la gota de mercurio, y aunque el grado de recubrimiento de la misma es diferente en ambos casos, se obtienen blancos bastante efectivos a la hora de eliminar las corrientes de capacitancia. En la Figura 21 se puede observar

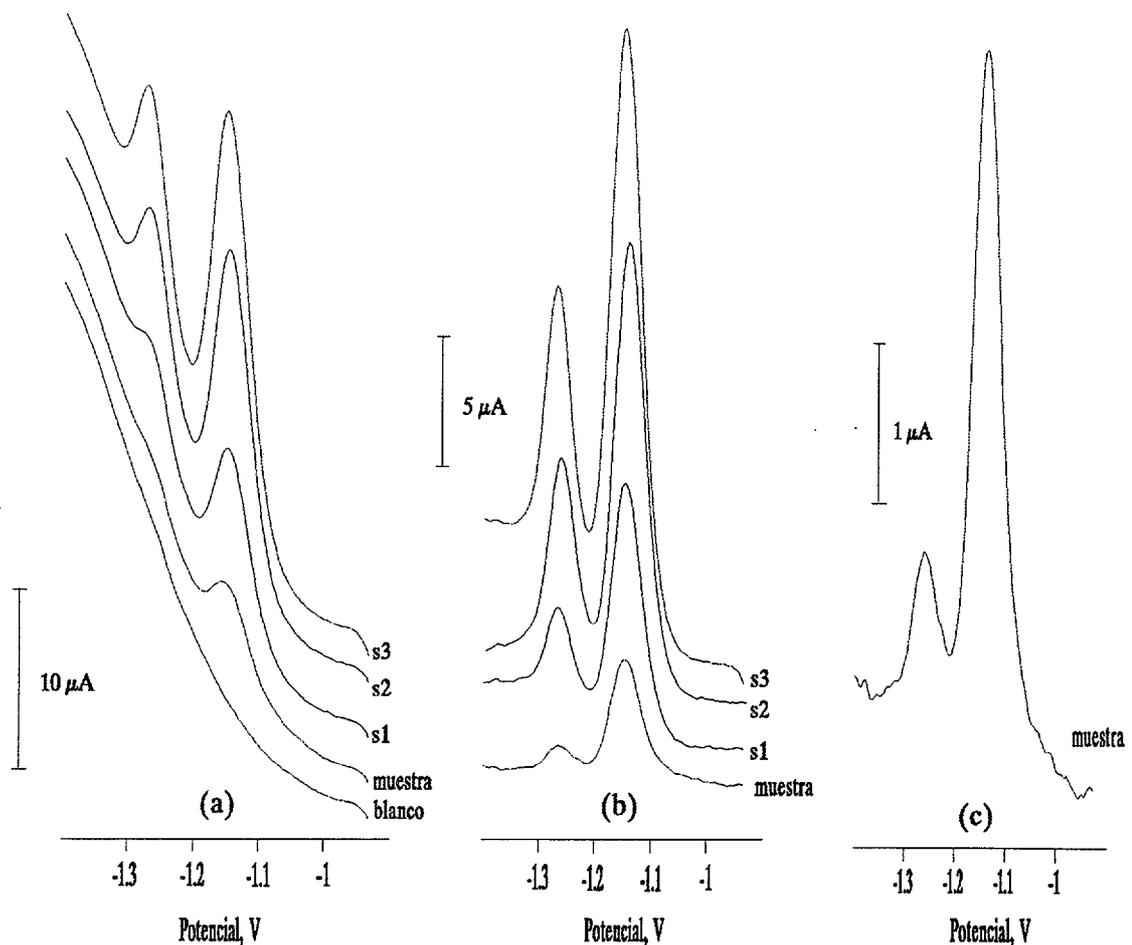


Figura 21. Efecto de la substracción de las corrientes de fondo, sobre los picos de níquel y cobalto en ausencia de oxígeno, a alta velocidad.

la eficacia del proceso: en (a) se representan el blanco y los picos con adiciones consecutivas de 2 nM de níquel y 50 pM de cobalto, tal como se

obtendrían sin eliminar las corrientes de capacitancia, es decir, sin restar el blanco, en (b) los picos después de la substracción del blanco, y en (c) una ampliación de los picos sin añadir, a la concentración natural del agua de mar.

Como puede observarse, la resta de un blanco aumenta en gran medida la resolución de las señales de ambos metales, eliminando principalmente, las corrientes de capacitancia, además de las producidas por la óxido-reducción de las especies químicas presentes en el electrodo de trabajo.

Las condiciones del estudio se resumen a continuación:

- Velocidad de barrido: 45 V/s. - Incremento de potencial: 3 mV.
- [Co]= 30 pM. - [Ni]= 1.2 nM.
- [DMG]= 5×10^{-4} M. - [Hepes]= 2×10^{-2} M (pH= 7.6).
- [NaNO₂]= 0.15 M. - Tiempo de adsorción: 45 s.
- Pot. de adsorción: -0.9 V. - Tiempo de limpieza: 1 s.
- Pot. de limpieza: -1.01 V. - Tiempo de quiescencia: 10 s.
- Pot. de quiescencia: -0.9 V.

2.2.2.6 Efecto del potencial de adsorción.

La voltametría de redisolución catódica o voltametría de adsorción, es una técnica de gran sensibilidad debido a la etapa de preconcentración de las especies electroactivas sobre la superficie de la gota de mercurio. Las especies metálicas en disolución se complejan con ligandos orgánicos lipofílicos. Estos complejos tienen gran afinidad por la superficie del

mercurio donde se adsorben y concentran. El proceso depende de las características de las especies electroactivas (carga, tamaño, polaridad, grupos funcionales, radicales orgánicos, etc), la composición de la disolución (fuerza iónica, especies presentes, etc) y de las características de la gota de mercurio (tamaño, carga, potencial, etc). El potencial óptimo de adsorción se determina estudiando la relación existente entre éste y la intensidad de pico, una vez establecidas las condiciones experimentales de la determinación, tales como naturaleza y composición de los reactivos (ligando y tampón) y velocidades de barrido.

Dicho potencial servirá además, para favorecer la adsorción selectiva del cobalto frente al níquel. Como se ha establecido anteriormente, las concentraciones normales de níquel en aguas oceánicas superan en casi dos órdenes de magnitud las de cobalto, por lo que es posible la interferencia de la señal del níquel. Aún en los casos donde el solapamiento no tenga lugar, es deseable cuantificar las alturas de ambos picos utilizando la misma escala. Una selección cuidadosa de los potenciales de adsorción permite la determinación de níquel y cobalto simultáneamente (Herrera Melián y col., 1994). Además, la interferencia del níquel se hace aún mayor cuando se realizan las adiciones estándar. Como consecuencia, el incremento de la altura de pico del cobalto es bastante inferior a la que debiera experimentar, debido a la interferencia de un pico de níquel aún mayor. Como consecuencia estaríamos determinando una concentración de cobalto superior a la que realmente existe. A través de diversos estudios hemos procurado encontrar el rango de potenciales en los que la señal del níquel sea comparable en escala con la del cobalto, manteniendo la máxima sensibilidad para éste, que es el que presenta menor rango de concentraciones en agua de mar.

Al estudiar el efecto del potencial de adsorción sobre la altura de los picos se observa que hay un amplio espectro de potenciales a los cuales se adsorben tanto el níquel como el cobalto (Figuras 22 y 23).

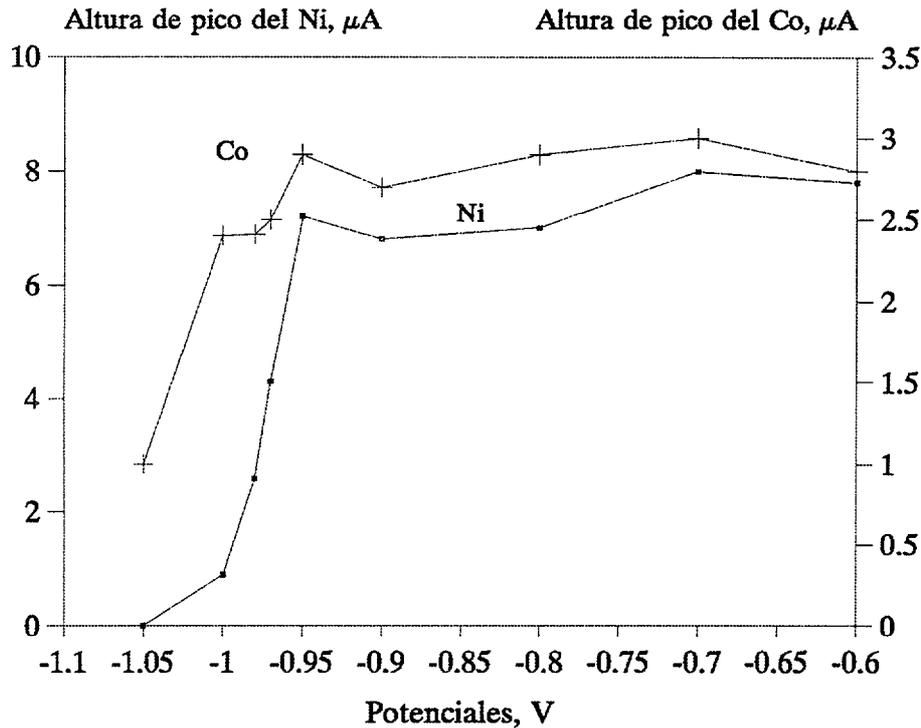


Figura 22. Efecto del potencial de adsorción sobre la altura de pico del níquel y del cobalto.

Sin embargo, a medida que dicho potencial se hace más negativo, se observa una disminución de la sensibilidad para ambos metales, empezando por la del níquel, que es el que tiene un potencial de reducción más positivo. La proximidad de los potenciales de reducción de los complejos de níquel y cobalto deja poco margen a la hora de favorecer la señal del segundo frente a la del primero, especialmente cuando la concentración de níquel es mucho mayor que la de cobalto.

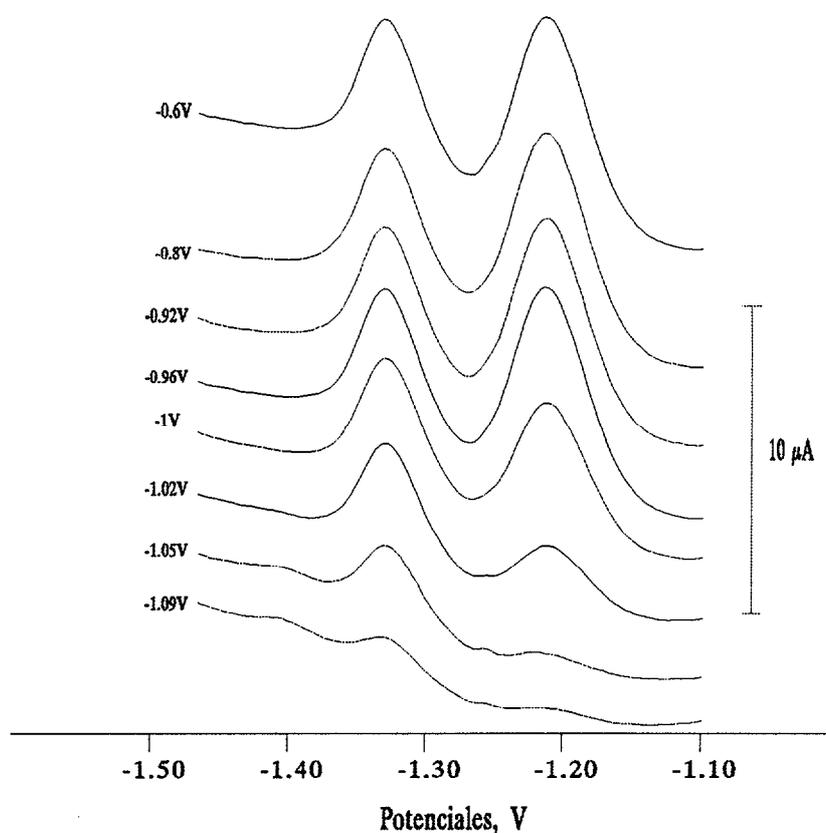


Figura 23. Picos de níquel y cobalto a diferentes potenciales de adsorción.

Al objeto de optimizar las condiciones de determinación mediante la amplificación de la señal del cobalto respecto a la del níquel, se han desarrollado dos procedimientos:

Primero. Aplicar un potencial lo suficientemente negativo como para depositar, selectivamente el cobalto, y en menor medida el níquel. Este potencial dependerá de la relación de concentraciones entre ambos metales, de modo que cuanto mayor sea la concentración de níquel en la muestra, más negativo ha de ser el potencial aplicado. Un potencial de -0.98V suele ser suficiente para disminuir la adsorción del complejo níquel-dimetilglioxima y por tanto su interferencia. La

Figura 23 muestra los voltamogramas correspondientes a este método.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- [Hepes]= 0.01 M (pH 7.7)
- [DMG]= 5×10^{-5} M
- [Co]= 3.1 nM
- [Ni]= 5.2 nM
- Deposición: 30 s a -0.9 V
- Velocidad de barrido: 65 V/s
- Incremento de potencial: 3 mV.

Segundo. Depositar ambos metales a un potencial más positivo que el anterior, por ejemplo a -0.9 V, y aplicar posteriormente un "potencial de limpieza del níquel", durante un tiempo muy corto, del orden de 1s para eliminar total o parcialmente el níquel de la gota. Cuanto más negativo sea este potencial de limpieza, menor será la interferencia. Para determinar ambos metales a la vez a niveles típicos del agua de mar no contaminada, se suele utilizar un potencial de limpieza de -1.02 V, que varía en función del pH de la disolución y de la composición y concentración del electrodo de referencia.

De los dos métodos expuestos, el que mejor resultados ha proporcionado ha sido el segundo, ya que la acumulación es más eficiente a potenciales más positivos y además, la eliminación de la interferencia del níquel es mucho más eficaz, sin perder sensibilidad para el cobalto (Figuras 24 y 25). Como puede observarse, la eliminación de la interferencia del níquel es muy efectiva hasta potenciales del orden de -1.02 V. En estas condiciones el pico de dicho metal pasa de más de $6.7 \mu\text{A}$ a un potencial de limpieza de -0.95 V hasta prácticamente desaparecer al aplicar un potencial

de -1.07 V, mientras que el pico del cobalto obtiene su máximo valor a un potencial de -1.1 V. A valores más negativos de éste la sensibilidad para el cobalto también disminuye.

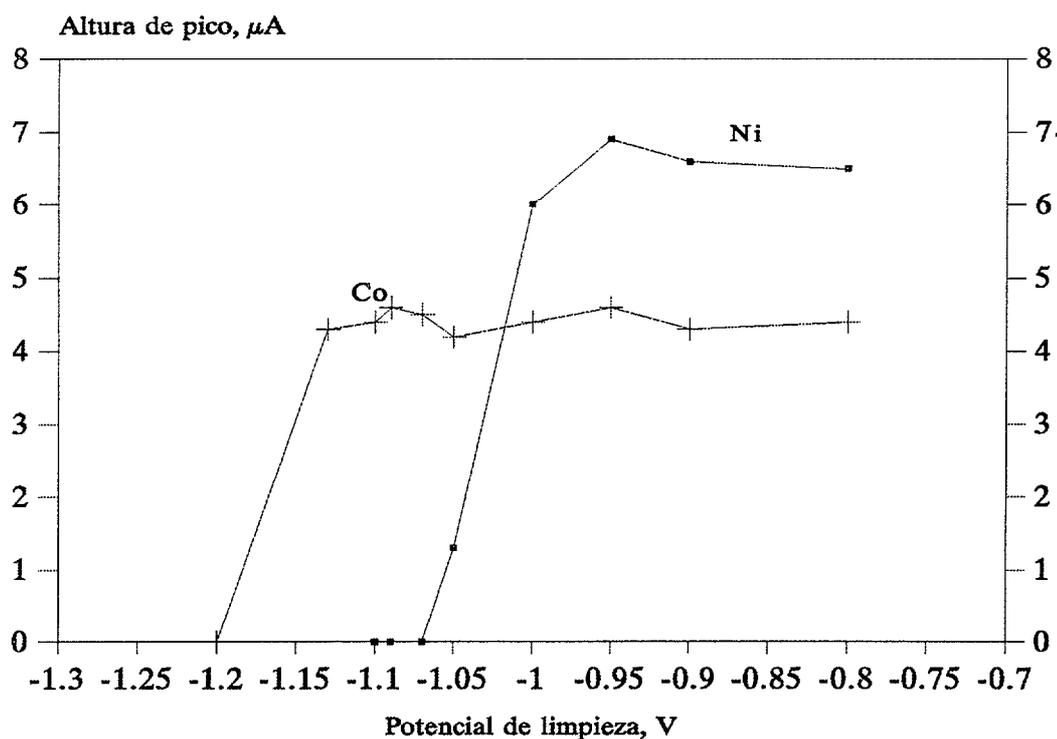


Figura 24. Efecto del potencial de limpieza sobre los picos de níquel y el cobalto.

Como puede observarse, la discriminación del pico del níquel con respecto al cobalto es más eficiente que utilizando un potencial de adsorción, ya que la altura de pico del cobalto se mantiene imperturbable a potenciales a los cuales el níquel ya no presenta señal (-1.06 V). A partir de -1.1 V la señal del cobalto también disminuye, de manera que constituye el límite al cual se puede aplicar el potencial de limpieza en estas condiciones.

Estos experimentos se realizaron en presencia de DMG 5×10^{-4} M,

NaNO₃ 0.1 M, Hepes 0.002 M a pH 7.7, en agua de mar oceánica irradiada durante tres horas. La velocidad de barrido fue de 100 V/s y el incremento de potencial de 3 mV. La adsorción se realizó durante 30 s a -0.9 V, seguido de un período de quiescencia de 5 s a -0.9 V. El potencial de limpieza se aplicó durante 1 s, al potencial indicado, y se empezó el barrido a -0.9 V.

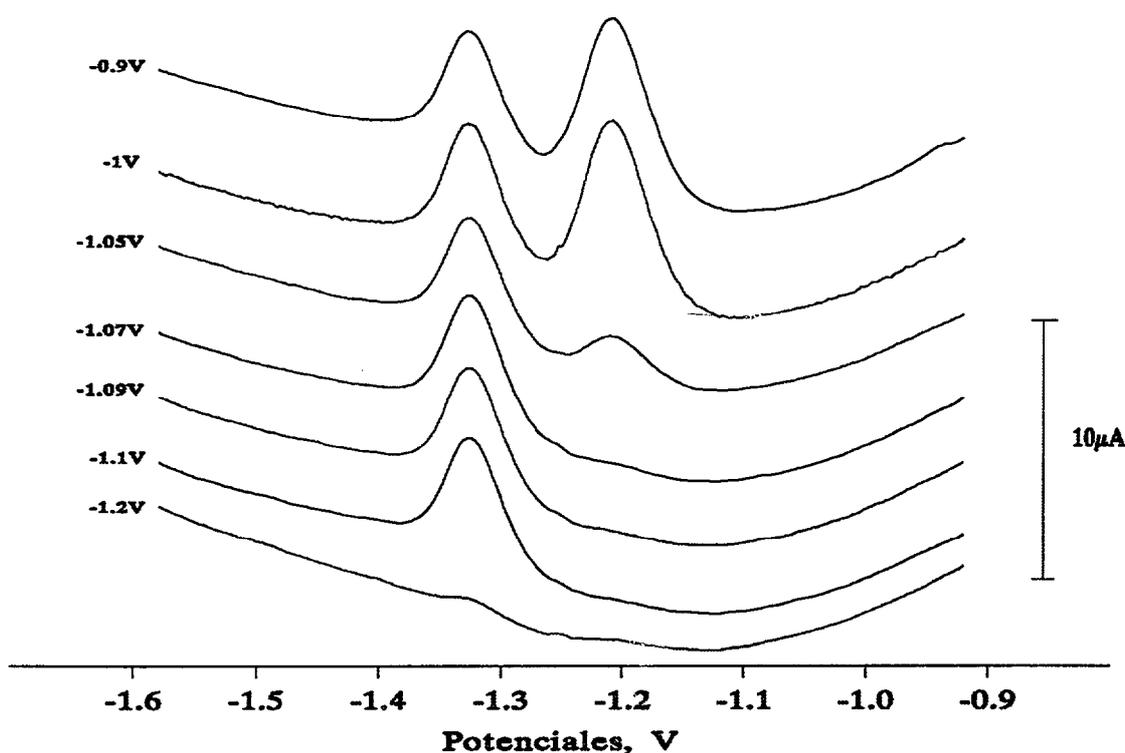


Figura 25. Picos de níquel y cobalto, con diferentes "potenciales de limpieza".

Para poder comparar ambas técnicas se repitió el experimento a concentraciones de cobalto cercanas a las típicas de agua de mar: 0.11 nM. Los resultados quedan reflejados en la Figura 26, en la que se puede observar el efecto de utilizar ambos procedimientos sobre la altura de pico del cobalto.

Como puede apreciarse, utilizando un potencial de limpieza se puede aumentar la sensibilidad para el cobalto hasta casi el doble, con respecto al

método del potencial de adsorción. Dicho aumento de sensibilidad se debe principalmente a la eliminación de la interferencia del pico del níquel.

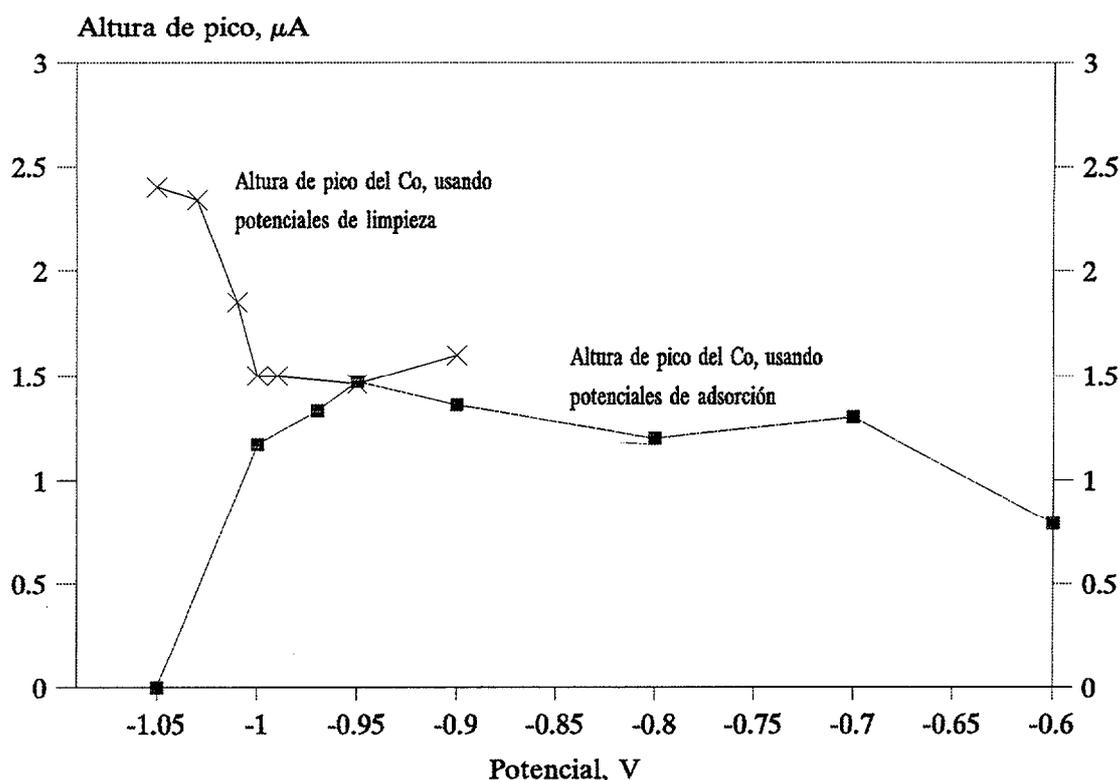


Figura 26. Altura de pico del cobalto, según potenciales de adsorción o de limpieza.

Al aplicar el potencial de limpieza se puede reducir la sensibilidad del níquel, de manera que se minimizan las interferencias entre ambos picos y, después de tres adiciones estándar, la concentración obtenida al medir ambos metales conjuntamente o por separado, coinciden. Este experimento fue realizado en agua de mar, no irradiada, bajo las siguientes condiciones experimentales:

- [Hepes] = 0.01 M (pH = 7.6) - [DMG] = 5×10^{-5} M
- [NaNO₂] = 0.1 M - [Co] = 0.11 nM

- [Ni]= 3.2 nM
- Velocidad de barrido: 83 V/s
- Incremento de potencial: 3 mV.

El tiempo de adsorción en ambos experimentos fue de 30 s a -0.9V cuando se utilizaron los potenciales de limpieza.

El método del potencial de limpieza puede ser también aplicado para la eliminación de la interferencia de altas concentraciones de níquel, en aguas contaminadas, sin perder sensibilidad en la determinación del cobalto, tal como se puede observar en las Figuras 27 y 28.

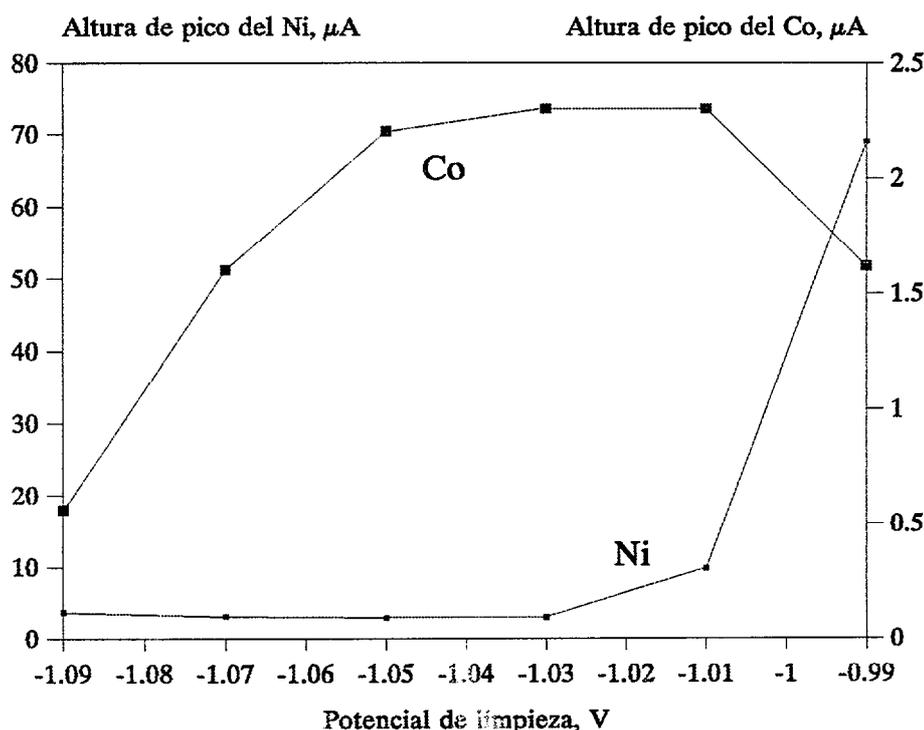


Figura 27. Efecto del potencial de limpieza del Ni, a altas concentraciones de éste, sobre las alturas de pico de ambos metales.

Se han descrito varios intentos de determinar cobalto en disoluciones con una alto contenido en níquel. Por ejemplo, Chen y Neb (1983) utilizaron DMG, sales de amonio y citrato para la determinación de cobalto en

presencia de un exceso de níquel del orden de cien a mil veces, por medio de polarografía de pulso diferencial. Mayer y Neeb (1983) proponían el uso de cloruro de amonio, TEA y DMG para la determinación voltamétrica de bajas concentraciones de cobalto en presencia de altas concentraciones de zinc y níquel. Sin embargo un exceso de níquel de 50 veces disminuye la señal del cobalto debido, según Zhang y col. (1986) a la adsorción competitiva del complejo Ni-DMG₂ y solapamiento de éste sobre el Co-DMG₂. Por último, Bobrowski y Bond (1991), eliminan la interferencia de grandes concentraciones de zinc y de níquel, utilizando un agente complejante diferente, la alfa-benzil dioxima, en la determinación de cobalto. Su método está especialmente recomendado para la determinación del cobalto en disoluciones en las que los excesos de níquel y de zinc son del orden de 10³ y 10⁴ veces la concentración del cobalto, respectivamente. En el presente trabajo se han logrado resultados similares, con respecto al níquel, aprovechando el efecto catalítico de los nitritos sobre la reducción del complejo de cobalto y aplicando el potencial de limpieza adecuado. Se ha podido determinar una concentración de 90 pM de cobalto, con un valor de 1150 en la relación [níquel]/[cobalto]. En este caso la eliminación de la interferencia del níquel es muy efectiva hasta potenciales del orden de -1.02 V. El pico del níquel pasa de una altura equivalente a unos 67 μA , cuando se aplica un potencial de limpieza de -0.99 V, hasta unos 3 μA a -1.03 V. Estos resultados fueron obtenidos sin utilizar la sustracción de blanco en disoluciones purgadas. Si se utilizara la técnica de sustracción de blanco, se podría aumentar aún más la diferencia de concentraciones a favor del níquel (10.000:1), eliminando su interferencia casi totalmente, ya que en el voltamograma del blanco quedaría parte de la señal del níquel.

Como puede observarse en la siguiente Figura (28), se puede disminuir drásticamente la señal del níquel para favorecer la del cobalto.

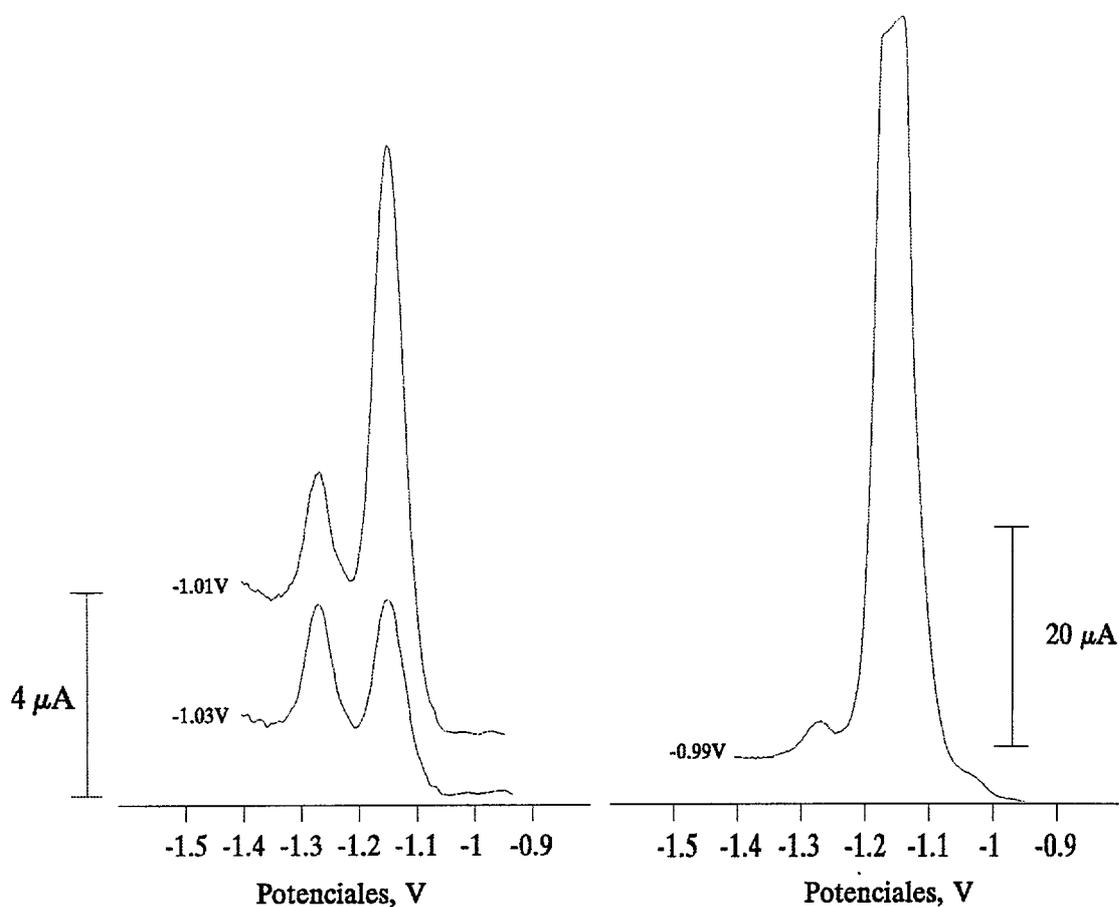


Figura 28. Efecto del potencial de limpieza sobre los picos de Ni y Co, a altas concentraciones de Ni.

En el análisis de aguas naturales, no irradiadas, la elección del potencial de adsorción puede ser más crítico que en aguas previamente irradiadas. En algunas de las aguas analizadas, se ha observado la aparición de un ancho pico interferente en los potenciales característicos del cobalto. Esta interferencia pudo ser reducida significativamente, aplicando un potencial de adsorción más negativo, de manera que se evitaba así su adsorción sobre la gota de Hg. Al irradiar la muestra durante unas 3 horas con una lámpara UV de 1 Kw, dicha interferencia disminuyó sensiblemente, lo cual demuestra que estaba originada por materia orgánica. Como puede

apreciarse en la Figura 29 la elección apropiada del potencial de adsorción fue en este caso, suficiente para determinar el cobalto presente en la muestra.

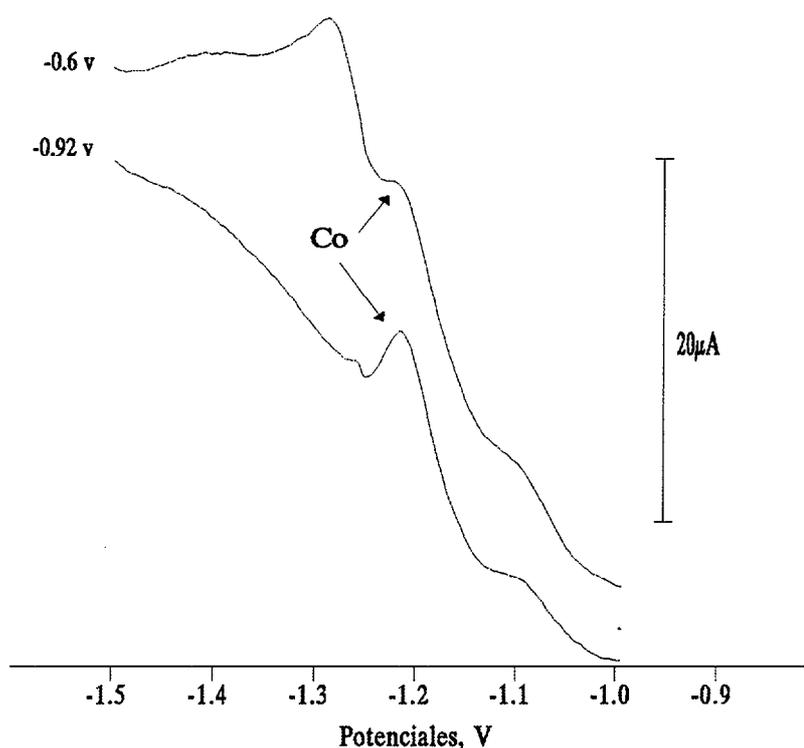


Figura 29. Efecto del potencial de adsorción sobre la resolución del pico de Co, en aguas no irradiadas.

2.2.2.7 Efecto del tiempo de adsorción.

En cuanto al efecto del tiempo de adsorción sobre la altura de pico, en general se recomienda utilizar tiempos de adsorción no más prolongados que los suficientes para obtener picos bien definidos y fácilmente medibles, (Wang, 1985). Para el caso del níquel hemos realizado el estudio para dos concentraciones diferentes (Figura 30). La primera, una concentración baja

(2.76 nM) del orden de las que se pueden encontrar en aguas oceánicas superficiales del Océano Atlántico, y la segunda a concentraciones superiores, del orden de 10.2 nM, típicas para aguas profundas del Océano Pacífico (Bruland, 1979).

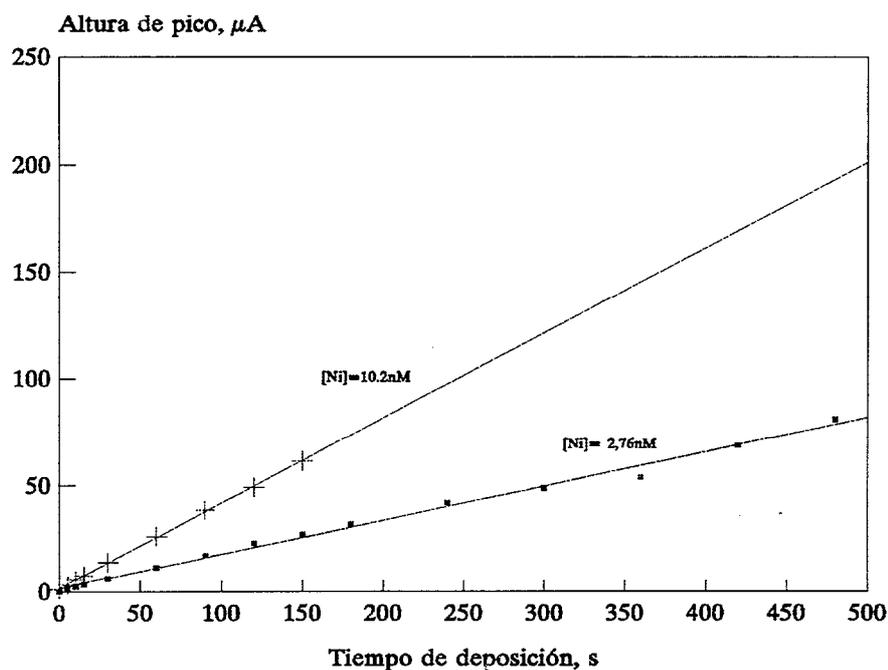


Figura 30. Efecto del tiempo de adsorción sobre el pico del Ni.

En este estudio se utilizó DMG $5 \times 10^{-4} M$. El pH fue de 8.11 y no se añadió tampón. La velocidad de barrido de potencial se fijó a 45 V/s y el potencial de adsorción a -0.8 V.

Como puede observarse, el tiempo de adsorción, para el caso del níquel no presenta ningún problema de saturación de electrodo, en el rango de tiempos estudiado. Además, debido al aumento de la sensibilidad que se produce a alta velocidad nunca van a ser necesarios tiempos de adsorción demasiado prolongados. Suelen ser suficientes entre 10 y 20 segundos de tiempo de adsorción.

En el caso del cobalto, las condiciones del estudio del tiempo de adsorción fueron las siguientes:

- [Co]= 0.166 nM
- [Ni]= 4.5 nM
- [Hepes]= 0.005m (pH 7.7)
- [DMG]= 5×10^{-4} M
- Potencial de adsorción: -0.9 V
- Potencial de limpieza: -1.09V
- Tiempo de quiescencia: 0.1 s
- Quiescencia: 5 s a -0.9 V
- Velocidad de barrido: 65 V/s
- Incremento de potencial: 3mV

Los resultados se reflejan en la Figura 31, en la que puede observarse que al cabo de unos 2 minutos de adsorción se pierde la linealidad entre éste y la altura de pico.

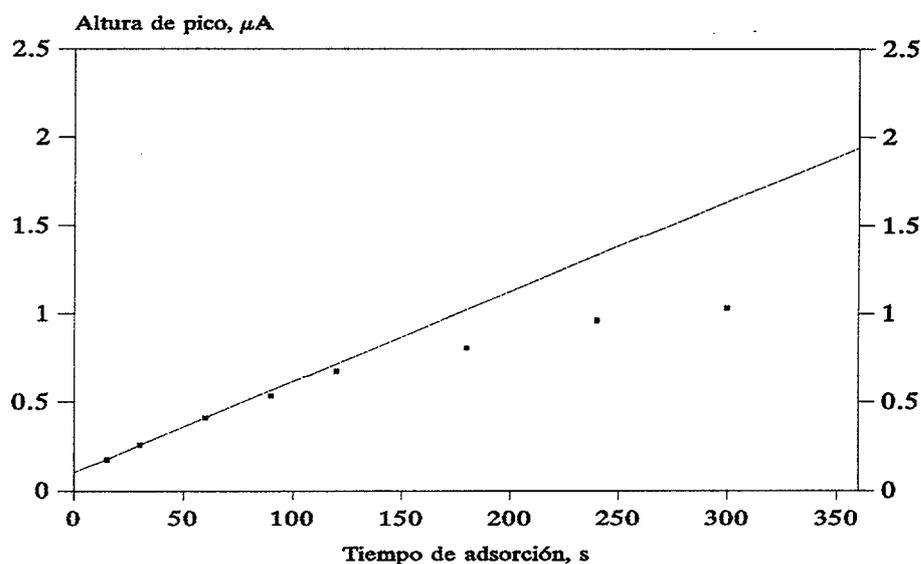


Figura 31. Efecto del tiempo de adsorción sobre la altura de pico del Co.

Normalmente, en disoluciones tanto purgadas como no purgadas, a alta velocidad y para concentraciones de cobalto del orden de 0.1 nM o menos, es suficiente un tiempo de adsorción de 30 s, utilizando una

substración de blanco adecuada.

2.2.2.8 Efecto de la velocidad de agitación.

También se ha estudiado el efecto que sobre la sensibilidad de la técnica produce la velocidad de agitación de la muestra. Las células tradicionales PAR (Princeton Applied Research, S.A.), disponen de un agitador en el que sólo se pueden elegir dos velocidades. Utilizando agitadores programables en un amplio rango de velocidades se ha observado que es posible aumentar la altura de pico en unas 3.5 veces para el níquel y unas 2.5 veces para el cobalto, aumentando la velocidad del agitador hasta un valor máximo limitado por la estabilidad de la gota. En las

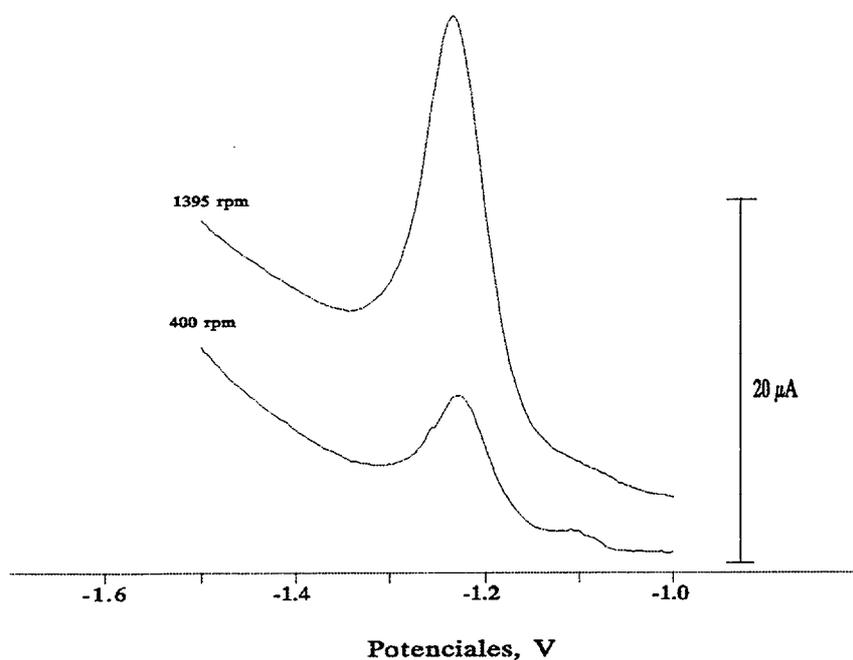


Figura 32. Picos de cobalto a diferentes velocidades de agitación.

siguientes gráficas (Figuras 32 y 33) se muestra, el aspecto de los picos de

cobalto y níquel, para dos velocidades de agitación diferentes.

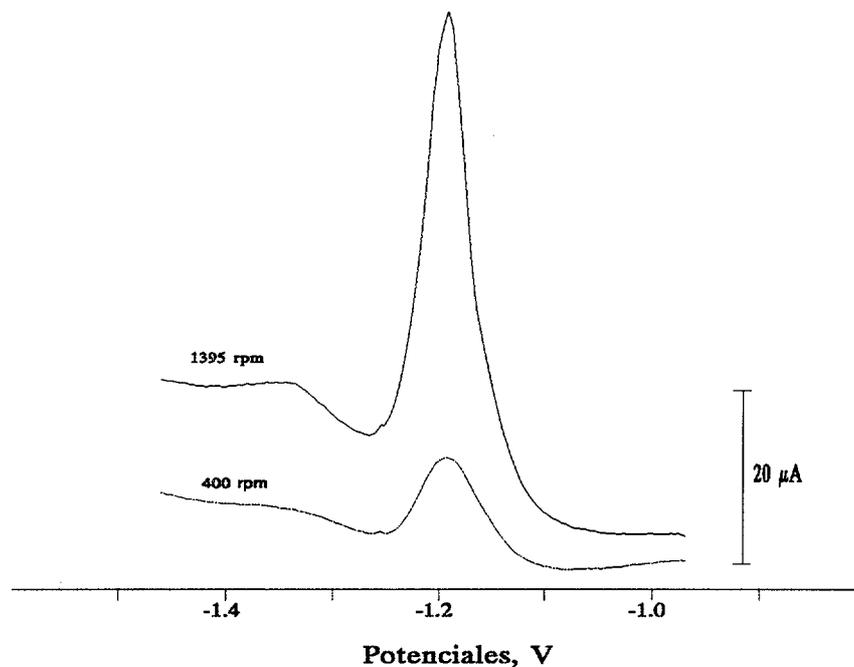


Figura 33. Picos de níquel a diferentes velocidades de agitación.

Este aumento de sensibilidad, junto con el obtenido con las mayores velocidades de barrido de potencial, puede disminuir el tiempo de adsorción y la relación señal/ruido, sensiblemente. Como puede observarse en las Figuras 32 y 33, las alturas de pico aumentan, desde $10 \mu\text{A}$ hasta $43 \mu\text{A}$ para el níquel, y desde $6.4 \mu\text{A}$ hasta $18 \mu\text{A}$ para el cobalto, al pasar de una velocidad de agitación de 400 rpm a 1400 rpm.

En ambos casos, lo que se consigue es aumentar la eficiencia del transporte de masa, desde el seno de la disolución hasta el electrodo de mercurio. Se logra así, que el efecto de preconcentración, al que debe la voltametría su alta sensibilidad, sea más eficiente, mejorando la relación señal/ruido.

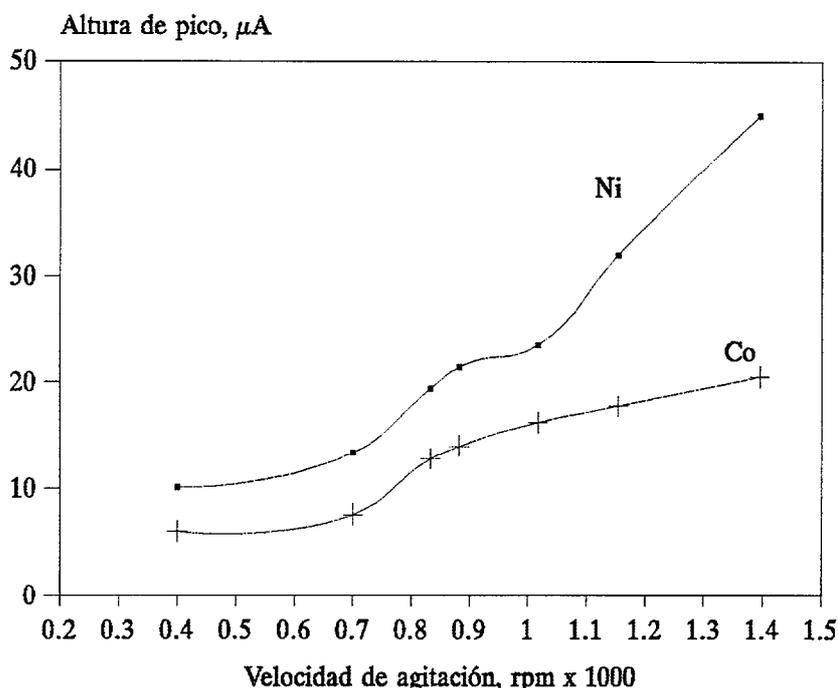


Figura 34. Efecto de la agitación de la disolución sobre la altura de pico del níquel y del cobalto.

Se podría pensar que el aumento de la turbulencia en el período de deposición podría reducir la reproducibilidad de las medidas. Sin embargo, no ocurre así, ya que al comparar la desviación estándar de 12 medidas a alta velocidad de agitación, con otras tantas a la velocidad de agitación estándar, obtuvimos los mismos resultados.

Si representamos la raíz cuadrada de la velocidad de agitación frente a la altura de pico para ambos metales (Figura 35) obtenemos una línea recta para el cobalto, con un coeficiente de regresión de 0.9985. Esto concuerda con los datos obtenidos por Levich (1942) y Strafelda (1960). Sin embargo, la representación del níquel parece obedecer más a una distribución logarítmica que lineal, según se puede observar en la gráfica.

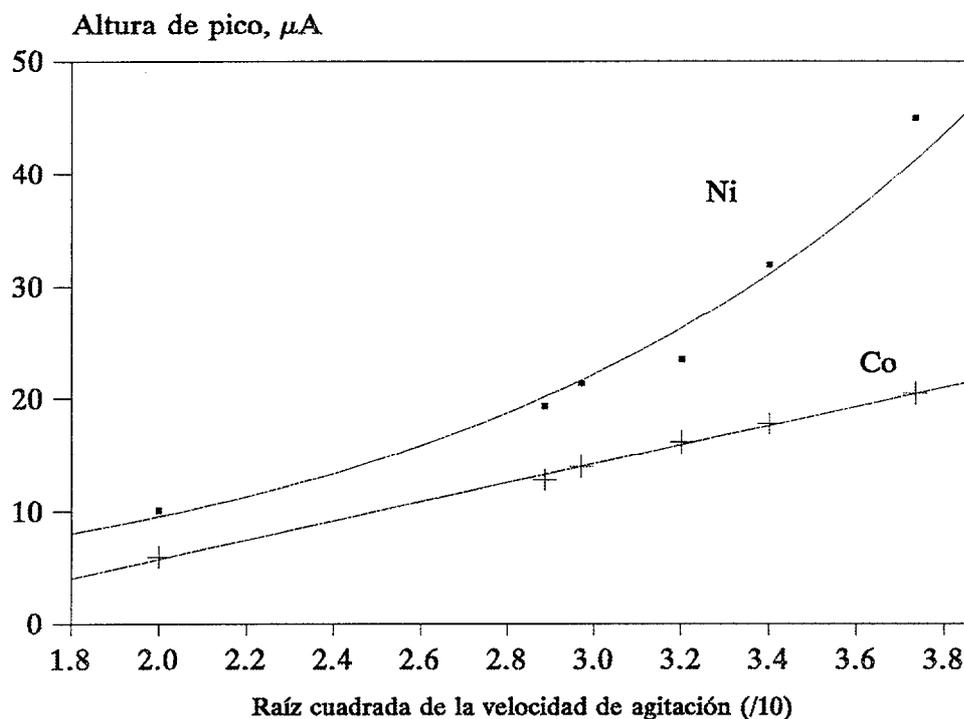


Figura 35. Dependencia de las alturas de pico de níquel y cobalto con la raíz cuadrada de la velocidad de agitación (dividida por 10).

2.2.2.9 Efecto del tampón.

El método original para la determinación de níquel y cobalto propuesto por Pihlar y col. (1981) recomienda la utilización de un tampón de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.1 M) que fija el pH a 9.2 y DMG (5×10^{-4} M) como ligando orgánico. La concentración del tampón debe ser tenida muy en cuenta, ya que se da una importante disminución de la sensibilidad debido a la aparición de equilibrios que compiten por el Ni (II) en la disolución. Por tanto la concentración óptima del tampón de amonio se fija en 0.1 M, como mejor compromiso entre sensibilidad y riesgo de contaminación por los reactivos.

Donat y Bruland (1988) encontraron que la sensibilidad en la determinación del cobalto, utilizando nioxima (ciclohexano- 1-2- dion dioxima) como ligando, se incrementa empleando como tampón Hepes (ácido N-(2-hidroxietil)-piperazin-N'-2-etano sulfónico) 0.03m (pH= 7.6). La sensibilidad del método aumenta a medida que lo hace la concentración de Hepes y según los autores esto puede deberse a que el tampón actúe como un surfactante que incrementa la adsorción del complejo organometálico en la gota de mercurio, o bien que reorienta la posición del complejo adsorbido acelerando así la transferencia electrónica.

Hao Zhang y col. (1989), propusieron otro método para optimizar la determinación de cobalto, que utiliza como ligando orgánico DMG 3×10^{-3} M y como tampón TEA (trietanolamina) 0.1 M (pH=8.7). Ambos estudios se han realizado a bajas velocidades de barrido de potencial utilizando voltametría de pulso diferencial. Hao Zhang y col. (1990), al comparar ambos métodos llegaron a la conclusión de que presentaban sensibilidades muy semejantes, y que ambos lograban una señal para el cobalto mejor definida que el método original de Pihlar, Valenta y Nürnberg (1981).

Con objeto de elegir el sistema tamponante más adecuado para medidas a mayores velocidades de barrido de potencial, hemos estudiado el efecto de diferentes tampones para la determinación de níquel y cobalto en agua Milli-Q, y en agua de mar utilizando la onda de escalera. Los tampones seleccionados para este estudio han sido: Borato, (pH= 8.5), Hepes (pH=7.6), Pipes (pH= 6.8) y TEA (pH= 8.3), dado el sistema tamponante elegido puede alterar la sensibilidad de la determinación a baja velocidad, utilizando pulso diferencial (Donat y Bruland, 1988).

Las líneas de base también se ven afectadas por la naturaleza del

sistema tamponante utilizado. Tal y como se observa en la Figura 32, los tampones de Hepes y Pipes favorecen el desarrollo de la onda de hidrógeno a potenciales más positivos con respecto a los demás, pero sin alcanzar los potenciales a los cuales aparecen el cobalto y el níquel. Sin embargo, se puede observar que ambos sistemas tamponantes producen espectros más limpios en la zona de potenciales en la que aparecen los metales en cuestión, libres de interferencias con respecto al TEA o a la disolución no tamponada.

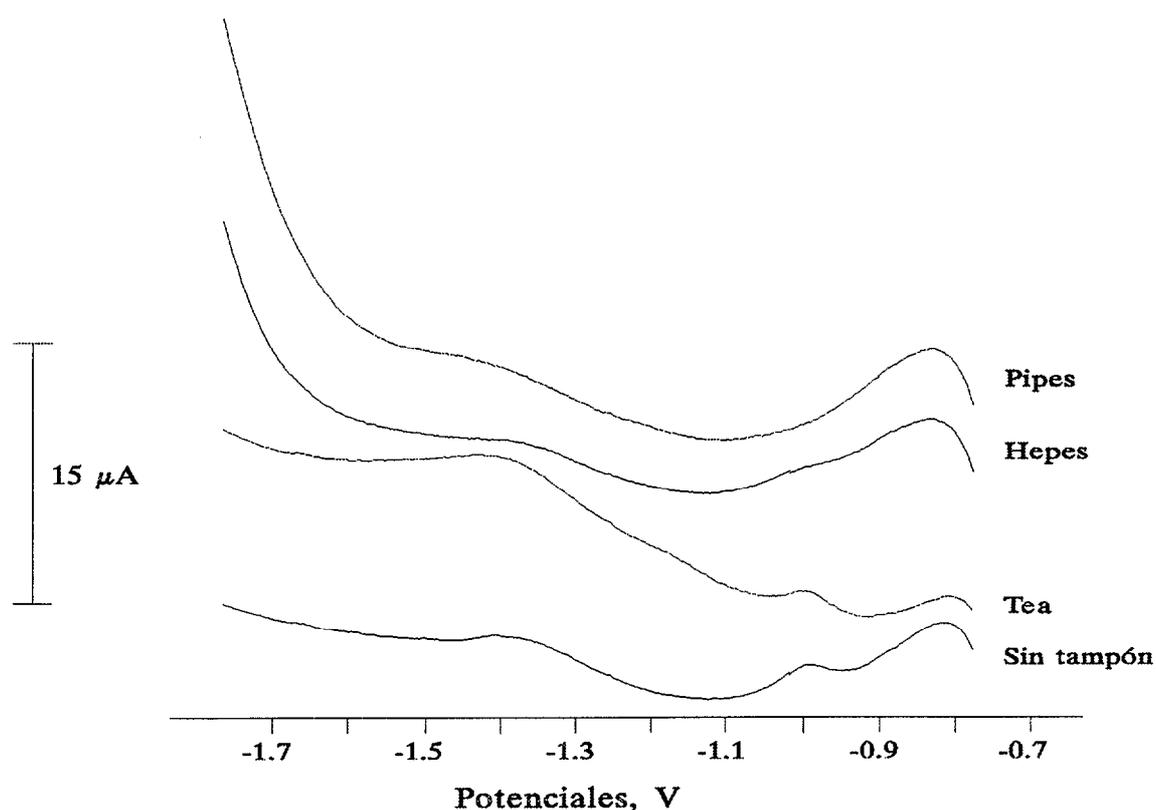


Figura 32. Aspecto de la línea base para diferentes sistemas tamponantes.

En el estudio del efecto de la concentración de Hepes a alta velocidad (50 V/s) (Figuras 33 y 34), en onda en escalera y utilizando DMG 10^{-3} M, hemos obtenido un comportamiento claramente diferente al descrito por

Donat y Bruland utilizando Nioxima: la altura de pico del cobalto ($[\text{Co}] = 2 \text{ nM}$) es de $8.2 \mu\text{A}$ aproximadamente, con una concentración de Hepes de $4 \times 10^{-3} \text{ M}$; aumenta ligeramente, obteniéndose un pequeño máximo de unos $10.5 \mu\text{A}$ a la concentración de $1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$, a partir del cual disminuye para llegar a valores próximos a los iniciales, con una concentración de Hepes de $3 \times 10^{-2} \text{ M}$, aproximadamente. Por el contrario, en el trabajo de Donat y Bruland se observa que la sensibilidad del método para el cobalto (nA/nmolal/min) aumenta constantemente desde la concentración nula de Hepes hasta 0.04 m , pasando la sensibilidad de 20 ± 120 .

La altura de pico del níquel ($[\text{Ni}] = 3.2 \text{ nM}$) disminuye desde unos $2.7 \mu\text{A}$, con una concentración de Hepes de $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, hasta llegar a estabilizarse o disminuir a una concentración de $3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, con una sensibilidad próxima a $2.3 \mu\text{A/nM}$.

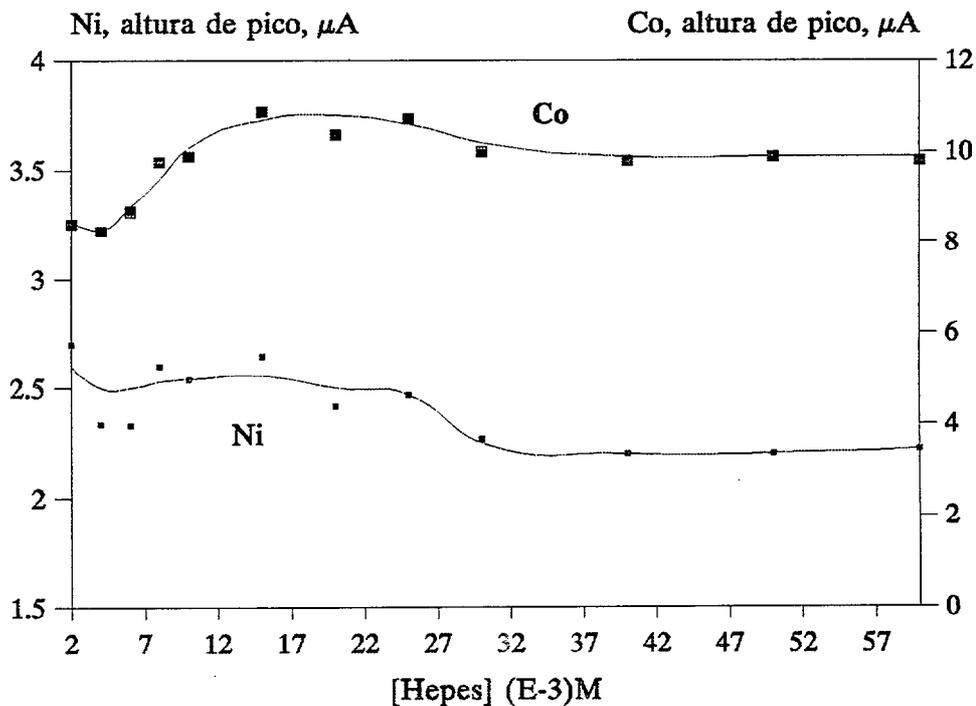


Figura 33. Efecto de la concentración de Hepes sobre la altura de pico de Ni y Co.

Este experimento se realizó a pH 7.69, en agua de mar oceánica irradiada, a la que se añadió cobalto en la cantidad antes señalada. Se añadió NaNO_2 0.1 M. La adsorción se realizó durante 15 s a -0.9 V y 5 s a -0.9 V de quiescencia. El incremento de potencial fue de 3 mV.

En la siguiente gráfica (Figura 34) se puede apreciar el efecto de la concentración de Hepes, sobre los picos de níquel y cobalto.

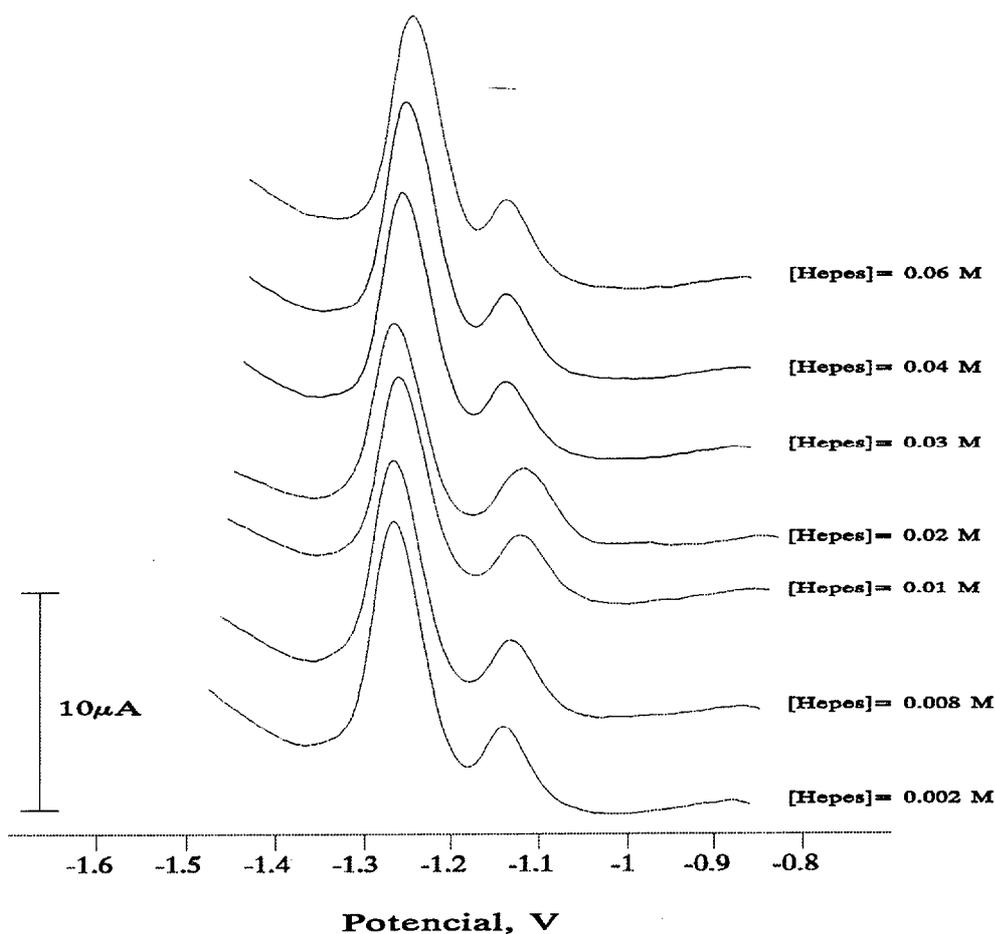


Figura 34. Efecto de la concentración de Hepes sobre los picos de Ni y Co.

Según las consecuencias anteriormente expuestas, se recomienda la

utilización del Hepes como sistema tamponante, para la determinación de níquel y cobalto a elevada velocidad, aunque como se ha establecido anteriormente, no existen grandes diferencias en cuanto a la sensibilidad obtenida con los tampones estudiados. El Hepes presentaría como ventajas diferenciales una línea de base limpia en los potenciales de interés, y favorece al cobalto con respecto al níquel (fija el pH a valores más bajos), lo cual elimina en parte la interferencia del níquel que está normalmente en concentraciones muy superiores en el medio marino. Existe una razón adicional, que quedará justificada con posterioridad: en presencia de nitritos, catalizadores que aumentan la sensibilidad para el cobalto, el pH de máxima sensibilidad se encuentra en la zona de mayor capacidad reguladora del Hepes.

Aunque el efecto de la concentración de Hepes no es sustancialmente importante, se puede concluir que la concentración óptima del tampón para la determinación de cobalto, en presencia de níquel, o de ambos simultáneamente está en el rango de $1.7 \times 10^{-2} \text{M}$ a $3 \times 10^{-2} \text{M}$, porque la sensibilidad para el cobalto entre estos valores es máxima y la del níquel comienza a disminuir (Figura 33). En ciertos casos puede ser necesario aumentar la concentración de Hepes para poder discernir el pico del cobalto, especialmente cuando se mide en presencia de oxígeno. La sensibilidad del método no aumenta pero sí la resolución del pico de dicho metal. En este tipo de muestra suele darse la interferencia de materia orgánica que presenta una banda ancha en la zona de potenciales en los que aparece el pico, entre -1.2 V y -1.35 V . El aumento de la resolución del pico del cobalto causado por el Hepes se podría explicar atendiendo a un efecto similar al de los surfactantes (Donat y Bruland, 1988), que al adsorberse sobre la gota de mercurio, favorece la adsorción del complejo de cobalto o reorienta el complejo adsorbido.

Sensibilidad del método según el sistema tamponante.

Existen varios motivos por los que se puede elegir un determinado sistema tamponante, por ejemplo, que disminuya la interferencia de una señal demasiado próxima a la que nos interesa o que origine una línea base más limpia. Pero el motivo fundamental que decide la elección del sistema tamponante es que aumente la sensibilidad del método que se pretende optimizar. Para conocer la idoneidad de los tampones estudiados, calculamos la sensibilidad de cada uno con respecto al cobalto, que es el elemento crítico en la determinación. En dicho estudio la sensibilidad es la pendiente de la recta obtenida a partir de 3 adiciones del metal. Entre paréntesis aparecen las concentraciones de los tampones y los valores de los coeficientes de regresión de las rectas. Como puede observarse en la siguiente tabla, no existen grandes diferencias entre los diferentes tampones, siendo quizá el TEA el que mejor resultados presenta, pero sin diferencias significativas con el resto.

Tabla 1. Efecto de los distintos tampones estudiados sobre la sensibilidad del níquel y el cobalto ($\text{nA nM}^{-1} \text{min}^{-1}$) en DMG 10^{-3} M.

Tampón	Borato (10^{-2}M)	HEPES($3 \times 10^{-2}\text{M}$)	TEA ($6 \times 10^{-2}\text{M}$)
Sens. Ni	1152 ($r=0.999$)	1160 ($r=0.997$)	1292 ($r=0.999$)
Sens. Co	1589 ($r=0.999$)	1638 ($r=0.997$)	1727 ($r=0.999$)

2.2.2.10 Efecto del pH.

Se ha estudiado el efecto del pH en un rango de valores, que va desde 6 hasta 10 aproximadamente, sobre la sensibilidad del método para ambos metales a alta velocidad (25V/s), en disoluciones sin tamponar, en presencia de Hepes ($pK_a=7.5$) y en presencia de TEA ($pK_a=7.8$), en agua de mar irradiada, utilizándose HNO_3 0.1 M y NH_4OH 0.1 M ambos grado ARISTAR, para los ajustes de pH.

Para el níquel (Figuras 36, 38 y 39), se observa un comportamiento similar en los tres casos: inicialmente la sensibilidad se mantiene constante o aumenta ligeramente, obteniéndose aumentos más notables a partir de $pH=8$ para muestras en presencia de Hepes y para $pH=9$, en el caso de la muestra sin tampón. En la muestra con TEA, el aumento es gradual, y se inicia desde $pH=7$. A valores de pH superiores a 9, la altura de pico del níquel se estabiliza en los tres casos estudiados.

Para el cobalto (figuras 36, 38 y 39) se observa un comportamiento similar dependiendo de que la disolución contenga TEA, Hepes o no esté tamponada. Existe una zona central de máxima sensibilidad que se encuentra a valores de pH alrededor de 8. La disolución con TEA presenta dicha zona de máxima sensibilidad a valores de pH comprendidos entre 7.5 y 8.2 aproximadamente, mientras que la disolución no tamponada la presenta, entre $pH=8$ y 8.6. Este comportamiento es similar al encontrado por Hao y col. (1989), usando pulso diferencial ($V=20$ mV/s), cuyo máximo de sensibilidad se sitúa entre 8.3 y 8.7, aproximadamente. En presencia de Hepes la altura de pico del cobalto aumenta desde $pH=6.8$, alcanzando el máximo valor de sensibilidad en un amplio rango alrededor de $pH=8.5$, a partir del cual desciende. El estudio del pH, en presencia de Hepes se

realizó, repetidas veces, obteniendo siempre los resultados descritos. Los mismos discrepan del comportamiento obtenido por Donat y Bruland (1988), a baja velocidad, ya que obtienen la máxima sensibilidad en la misma zona (pH 7.5-7.7), pero en un rango mucho más estrecho, fuera del cual la sensibilidad disminuye rápidamente.

La formación del quelato entre el níquel y la DMG en medio ácido se ve imposibilitada por la protonación del ligando que, según Spritzer y Meites (1962) es reducido irreversiblemente a 2,3-diaminobutano en el rango de pH entre 1 y 3.

Las Figuras 35, 37 y 40 muestran los picos de los estudios del efecto del pH para los diferentes sistemas tamponantes empleados.

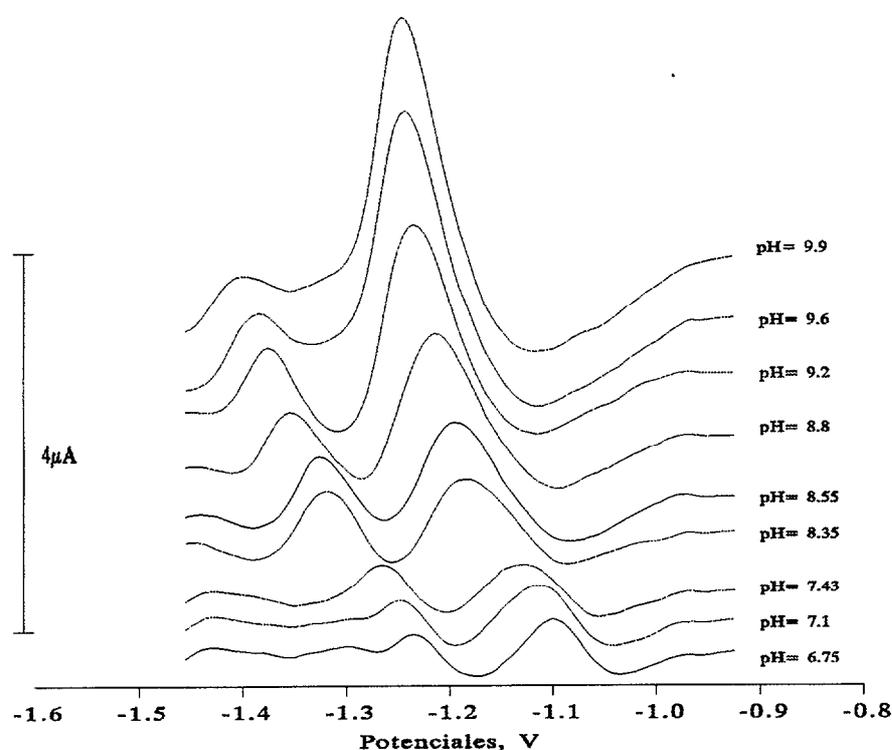


Figura 35. Picos de níquel y cobalto a diferentes pH, sin tampón.

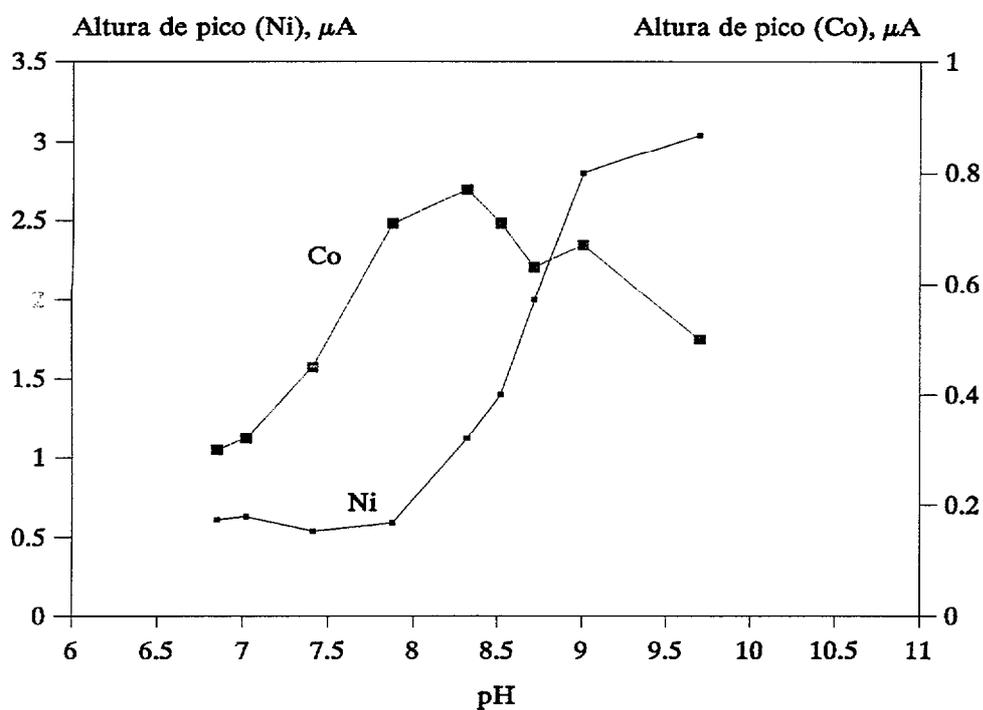


Figura 36. Efecto del pH sobre los picos de níquel y cobalto, sin tampón.

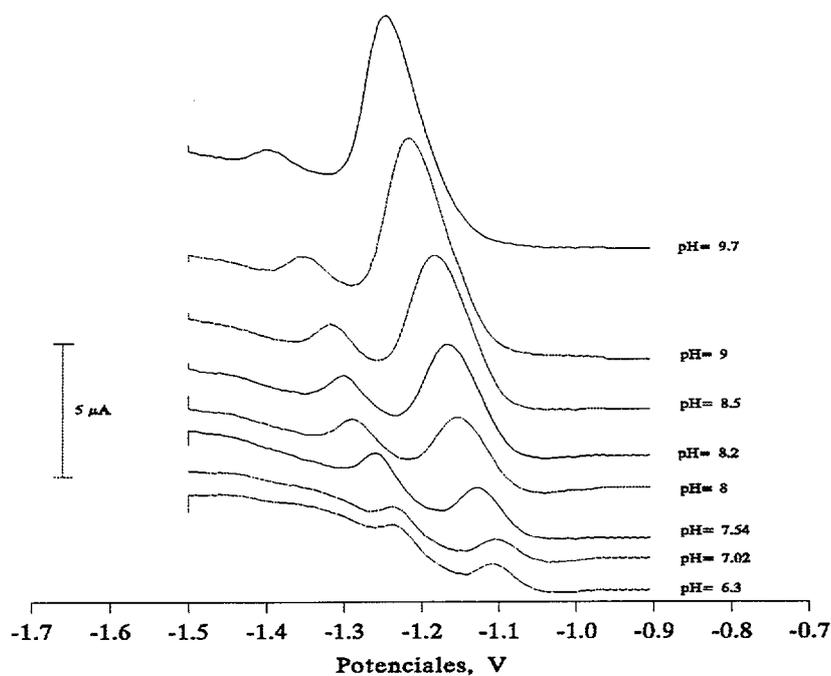


Figura 37. Picos de níquel y cobalto a diferentes pH, en TEA.

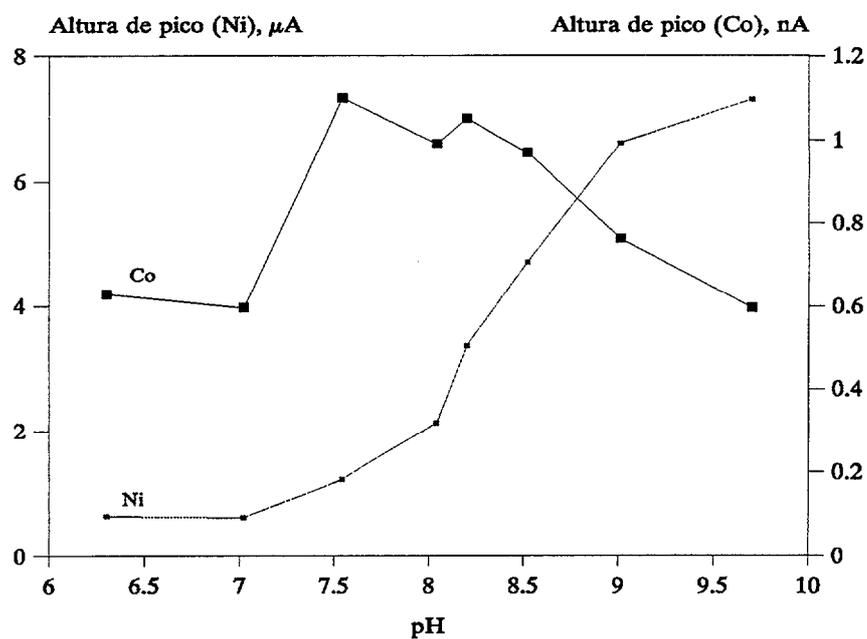


Figura 38. Efecto del pH sobre la altura de pico de níquel y cobalto, en TEA.

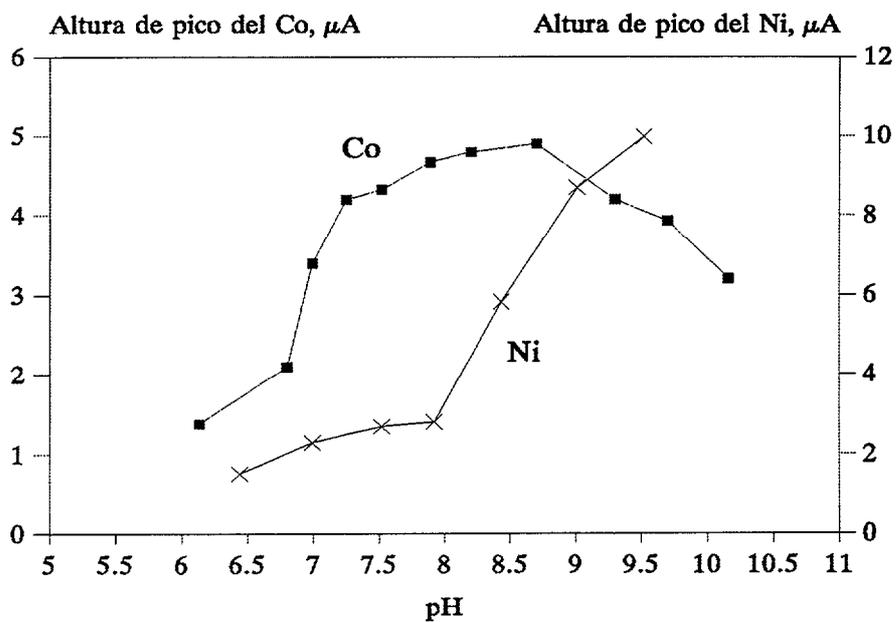


Figura 39. Efecto del pH sobre la altura de pico del níquel y del cobalto, en presencia de Hepes.

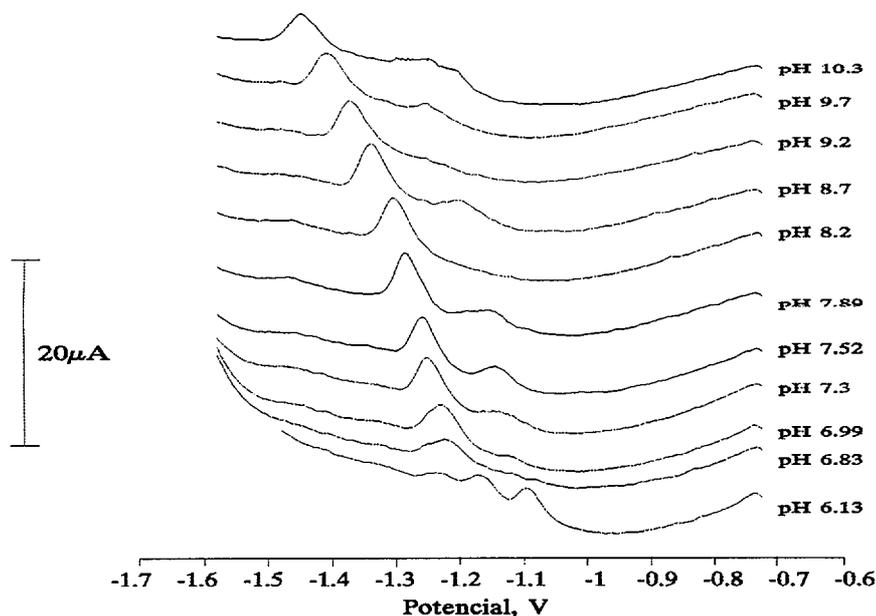


Figura 40. Picos de cobalto a diferentes pH, en presencia de Hepes.

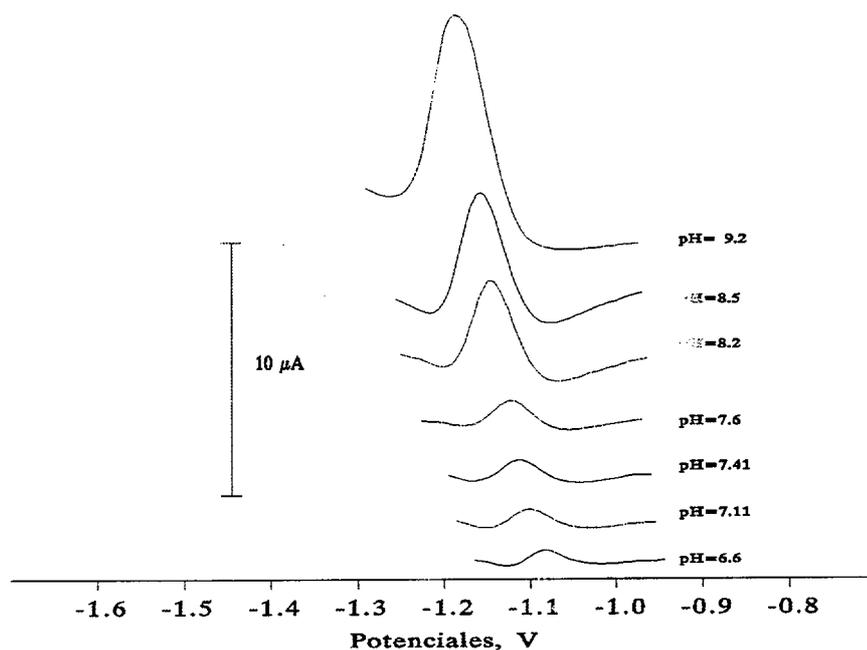


Figura 41. Efecto del pH sobre los picos de níquel, en Hepes.

En las tres experiencias se utilizaron los mismos valores de tiempo de adsorción, 30 s a un potencial de -0.7 V y de quiescencia 5 s al mismo potencial. La velocidad de barrido fue de 25 V/s y el incremento de

potencial de 3 mV. En las disoluciones con Hepes, se estudiaron ambos metales por separado, para evitar solapamientos entre señales, y obtener así una visión más fidedigna de los resultados. No se utilizaron nitritos y la concentración de DMG fue $5 \times 10^{-4} \text{M}$. El estudio del níquel solo se realizó con una concentración de éste de 5 nM y la adsorción se realizó durante 15 s. Para el caso del cobalto con Hepes, la concentración de éste fue de 5 nM, y se utilizó un potencial de limpieza para eliminar el pico del níquel.

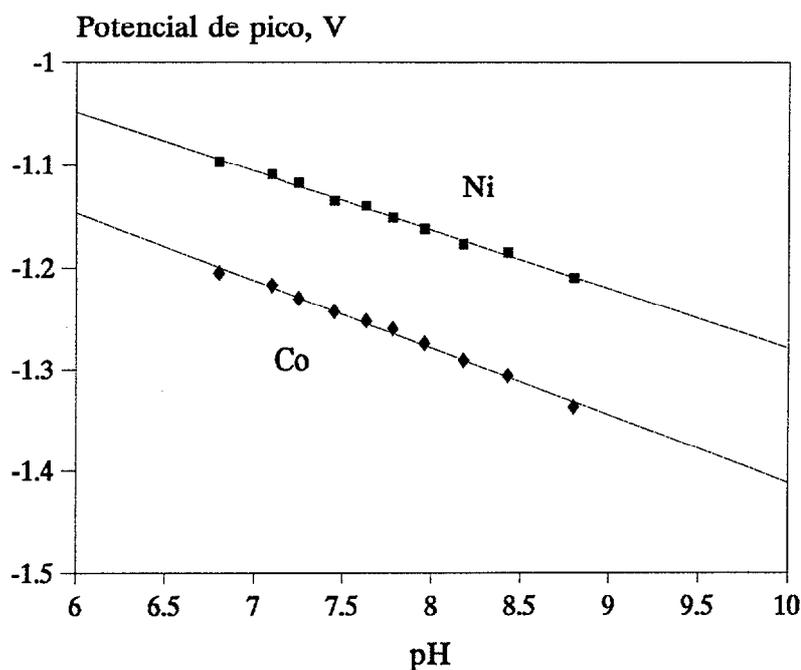


Figura 42. Efecto del pH sobre el potencial de pico de níquel y cobalto.

Observando la Figura 42 se puede apreciar que existe una relación lineal entre el pH y el potencial de pico: a medida que el pH aumenta, el potencial de pico se va desplazando hacia valores más negativos. Esto es debido a que a estos valores de pH los complejos organometálicos son más estables, ya que a pH más altos disminuye la concentración de protones en

tanto, la competencia entre el metal y éstos por la DMG, por lo que es más difícil reducir los complejos organometálicos. Pihlar y col. (1986), aplicando voltametría de barrido lineal, a baja velocidad (20 mV/s), observaron para el níquel una variación del potencial de pico con respecto al pH, de $-0.030 \text{ V}/\Delta\text{pH}$. Donat y Bruland, 1988, también observaron la misma variación del potencial de pico del cobalto, utilizando Hepes y Pipes, 0.03 molal, en pulso diferencial a 10 mV/s. En nuestro estudio a alta velocidad, la relación entre el potencial de pico de ambos metales y el pH muestra una pendiente de $-0.067 \text{ V}/\Delta\text{pH}$ para el níquel y de $-0.047 \text{ V}/\Delta\text{pH}$ para el cobalto. A pH muy alcalinos (del orden de 9.5-10), los picos se resuelven mejor que a pH inferiores, desplazándose la señal del cobalto a potenciales mucho más negativos. Sin embargo la sensibilidad del níquel es máxima en esta zona, mientras que para el cobalto disminuye, por tanto valores de pH tan elevados no son aconsejables ni para la determinación de ambos metales conjuntamente, ni para la del cobalto aislado.

A pH inferiores a 5, los picos desaparecen debido al pequeño valor de la constante de formación aparente del complejo en medio ácido. Al repetir el estudio del efecto del pH sobre el potencial de pico usando un tampón de borato, Pihlar y col. (1981), llegaron a confirmar la influencia de los protones en la reacción de reducción del complejo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$. Para la determinación de níquel a alta velocidad a concentraciones del orden de 2 nM no es necesario adicionar tampón, ya que el método presenta sensibilidad suficiente, empleando tiempos de adsorción relativamente cortos, del orden de 10 ó 15s. Sin embargo, se observa que a pH superiores a 8 en TEA y Hepes, y 9 en disoluciones sin tamponar, las sensibilidades son máximas, aunque podría presentarse la precipitación de metales debido a la precipitación de hidróxidos, especialmente en presencia de oxígeno (Wang, 1985).

Para determinar cobalto, ya sea solo o junto con níquel se ha estimado preferible utilizar el Hepes, fijando el pH alrededor de 7.6. Las razones para la elección del Hepes como tampón se han expuesto anteriormente en la sección dedicada a los sistemas tamponantes, pero además a este pH se obtiene para el cobalto el rango de máxima sensibilidad, y además, para la determinación conjunta, valores de pH más elevados elevan la altura de pico del níquel interfiriendo la señal del cobalto. Además, la diferencia de sensibilidades entre los diferentes tampones no es importante, el tampón de Hepes da una línea base más limpia que los demás, y por último, el método de determinación de cobalto a alta velocidad, en presencia de nitritos, es mejor a dicho pH.

Los pH de máxima sensibilidad para la determinación de ambos metales se exponen en la siguiente tabla.

Tabla 2. pH de máximas sensibilidades, en función del sistema tamponante empleado.

	Sin tampón	Hepes	TEA
Níquel	9.5	9.5	9.5
Cobalto	8.3	7.6	8

2.2.2.11 Efecto de los nitritos.

Las aguas naturales (y muchas de las contaminadas) presentan elevadas concentraciones de níquel y zinc frente a las bajas concentraciones de cobalto. Los potenciales de reducción de estos metales y sus complejos de nioxima y DMG se encuentran bastante próximos al pico del cobalto. Por ello, la relación de corrientes faradaicas debidas a la reducción de los complejos de níquel y zinc, dificulta la determinación de cobalto en disoluciones conteniendo altas concentraciones de níquel y/o zinc. Al objeto de magnificar el pico del cobalto Bobrowski y Bond (1991, 1992) introdujeron un método, basado en el desarrollo de corrientes catalíticas, con el que es posible determinar trazas de cobalto, eliminando en gran medida las interferencias que presentan estos metales. Este método utiliza como complejante la alfa-benzildioxima, un tampón de amonio (0.1 M, pH= 9.3) y nitrito sódico 0.5 M. La alfa-benzildioxima es especialmente selectiva para el cobalto, mientras que el níquel no presenta señal a concentraciones inferiores a 10^{-6} M, por lo que no es válida para el análisis de níquel en agua de mar. El método hace uso del efecto catalítico, que sobre la señal del cobalto, tiene la reducción de los nitritos en presencia del complejo Co-dioxima (DMG, nioxima y α -benzil dioxima). Este método ha sido empleado a baja velocidad de barrido y en disoluciones purgadas, permitiendo determinar cobalto en disoluciones concentradas de zinc (relaciones Zn/Co= 10^6).

Efecto de la velocidad de barrido en presencia de nitritos.

Partiendo del comportamiento establecido a baja velocidad se ha estudiado el efecto que la velocidad de barrido presenta sobre la altura de pico del cobalto en presencia y ausencia de nitritos, a diferentes

concentraciones de éstos. Como se observa en la Figura 43, en ausencia de nitritos la altura de pico se incrementa con la velocidad de barrido, como ya se estableció en epígrafes anteriores. En presencia de nitritos este incremento es sustancial, llegándose a obtener alturas de pico próximas a 20 μA para concentraciones de cobalto de 2 nM. La figura muestra un incremento absoluto con la velocidad de las corrientes faradaicas en presencia de nitritos respecto a las obtenidas en ausencia de éstos.

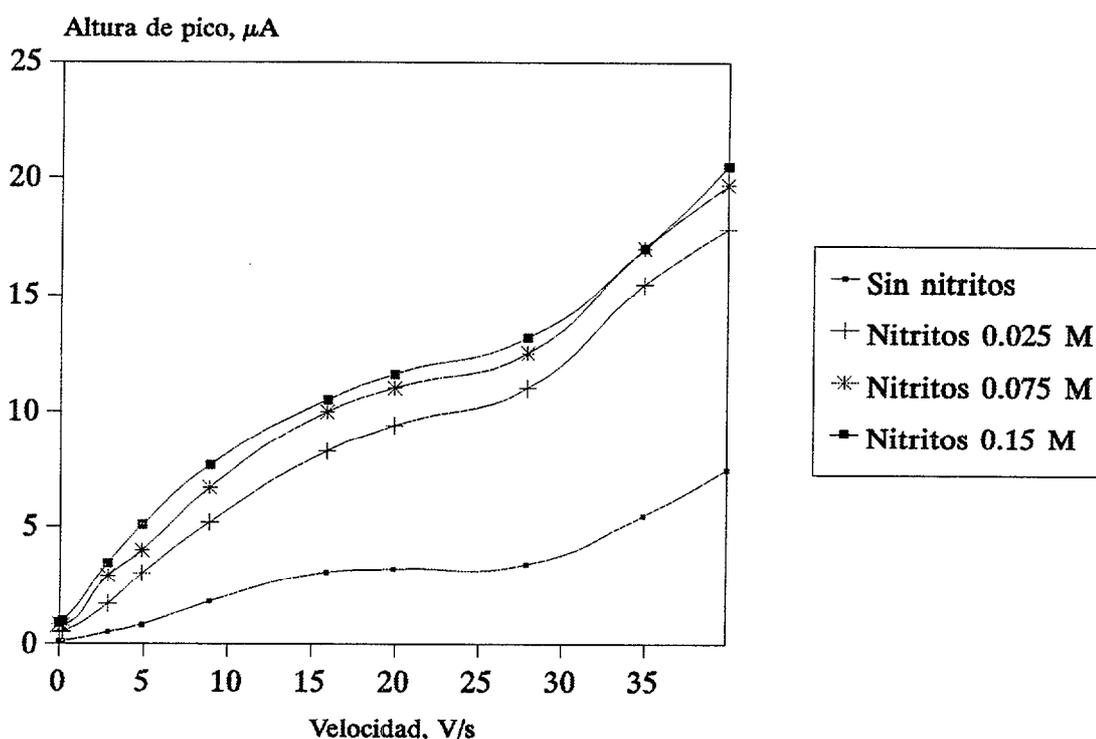


Figura 43. Efecto de la velocidad de barrido, a diferentes concentraciones de nitritos, sobre la sensibilidad del cobalto.

Para estudiar la dependencia de las corrientes catalíticas con la velocidad de barrido, se presenta en la Figura 44, el cociente de las curvas correspondientes a tres concentraciones de nitrito diferentes divididas por la curva obtenida sin adición de nitritos. De este modo se pondera el efecto

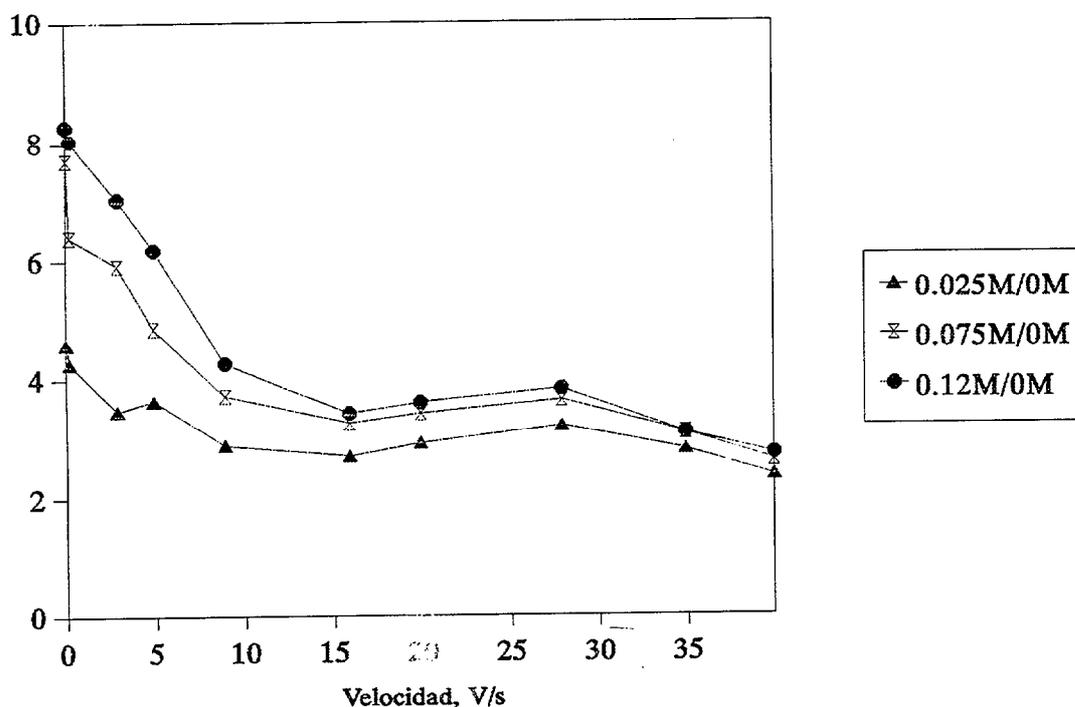


Figura 44. Variación de la relación sensibilidad del cobalto con diferentes concentraciones de nitritos/ sensibilidad del cobalto sin nitritos, con la velocidad de barrido.

del incremento de la velocidad sobre las alturas de pico, reflejándose la magnitud del efecto catalítico a distintas velocidades. A velocidades bajas (0-5 V/s), se observa que el incremento de sensibilidad en la determinación es mayor, disminuyendo el mismo conforme la velocidad de barrido aumenta. Ello significa que el proceso catalítico tiene un efecto menos importante, a velocidades más altas, pero sin perder importancia, pues incrementa la altura de los picos en un factor superior a 3 con respecto a los no catalizados, en el rango de 10-30 V/s. A pesar de que la magnificación de los picos del cobalto en presencia de nitritos a elevada velocidad no sea tan notable como el observado a baja velocidad, el incremento de sensibilidad obtenido a altas velocidades mejora los límites de detección de 2 a 3 veces con respecto a las determinaciones sin nitritos, y en más de un orden de magnitud con respecto a las determinaciones catalizadas a baja velocidad. Además, en estas

condiciones es posible la discriminación del oxígeno y la determinación de cobalto, a concentraciones inferiores a 0.1 nM, directamente en disoluciones no purgadas. La velocidad de trabajo recomendada en estas condiciones se sitúa en rango superior al representado en este estudio, y del orden de 65 V/s, ya que a esta velocidad de barrido la discriminación de los picos respecto de la onda del oxígeno es mayor que a velocidades más bajas.

Efecto de la concentración de nitritos a alta velocidad.

Al objeto de establecer las condiciones ideales de la determinación de cobalto en agua de mar aprovechando el incremento de sensibilidad proporcionado por las corrientes catalíticas, se ha estudiado el efecto de la concentración de nitritos, con las siguientes condiciones experimentales:

- velocidad de barrido: 75 V/seg
- tipo de barrido: onda en escalera
- ligando orgánico: DMG 0.001 M
- tampón: Hepes 0.01 m (pH= 7.6)
- [cobalto]= 2 nM
- adsorción: 30 s a -0.98 V
- quiescencia: 5 s a -0.8 V

Los resultados obtenidos quedan reflejados en las dos siguientes representaciones (Figuras 45 y 46). Puede comprobarse que a medida que aumenta la concentración de nitritos la señal del cobalto es mayor, de manera que a una concentración de nitritos de 1 M, la altura de pico del cobalto es casi 8 veces mayor de la que tenía sin añadir nitritos.

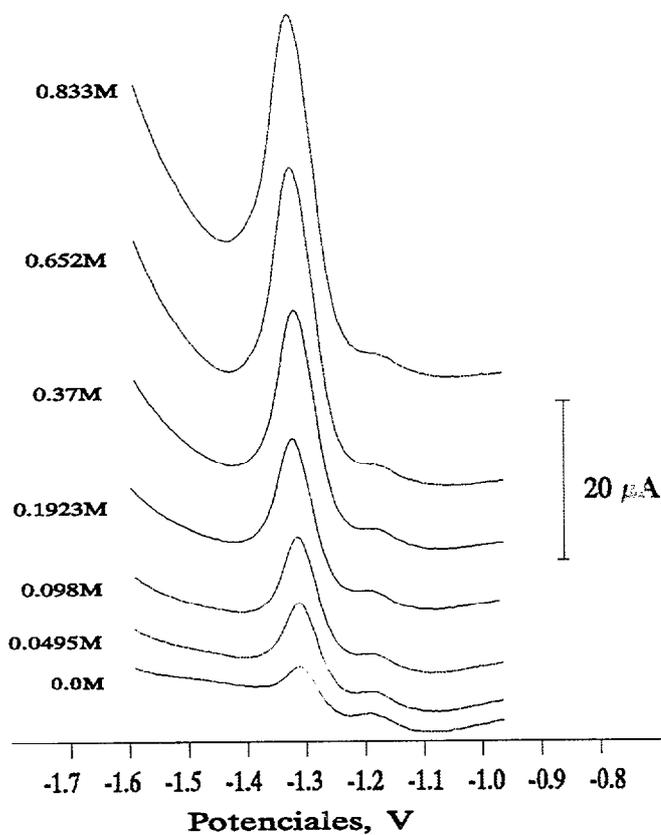


Figura 45. Picos de Co a diferentes concentraciones de NaNO_2 .

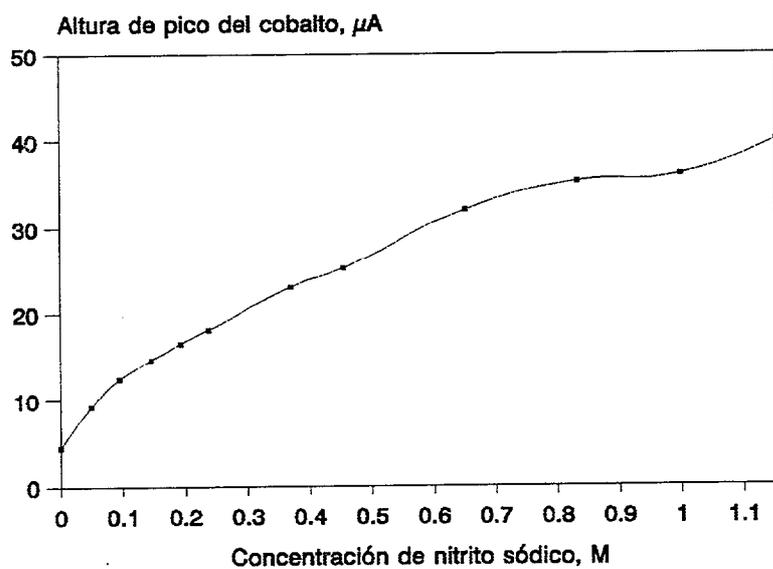


Figura 46. Efecto de la concentración de NaNO_2 sobre la altura de pico del Co, a alta velocidad.

Por otro lado, coincidiendo con lo indicado por Bobrowski, no se observó efecto alguno de la presencia de nitritos en disolución sobre la señal del níquel, lo cual es especialmente interesante para la determinación conjunta de ambos metales en agua de mar por VRC de alta velocidad, técnica que incrementa la sensibilidad del níquel de manera suficiente. Según Bobrowski y Bond (1991) la influencia de la velocidad de barrido (entre 10 y 1000 mV/s) ilustra las diferencias observadas en el comportamiento de los complejos Ni-DMG y Co-DMG: al representar el logaritmo de la altura de pico frente al logaritmo de la velocidad de barrido para ambos metales se obtiene para el níquel una recta de pendiente 1.01 ($r=0.997$), propio de un proceso de adsorción sin ninguna componente catalítica, mientras que para el cobalto la pendiente de la recta es 0.67 ($r=0.999$), como resultado de la combinación entre los efectos de adsorción del complejo y el efecto catalítico propiciado por los nitritos.

Efecto del pH.

Se ha estudiado la influencia del pH en el desarrollo de corrientes catalíticas en presencia de nitritos, en un amplio intervalo (entre 4 y 11), en medio tamponado (Hepes 0.02 M) y en ausencia de regulador (Figura 47). El tampón de Hepes fue equilibrado durante dos horas con resina Chelex-100, para eliminar trazas metálicas, y se utilizaron disoluciones de HCl 0.1M y NH_4OH 0.1M, grado ARISTAR, para las modificaciones del pH.

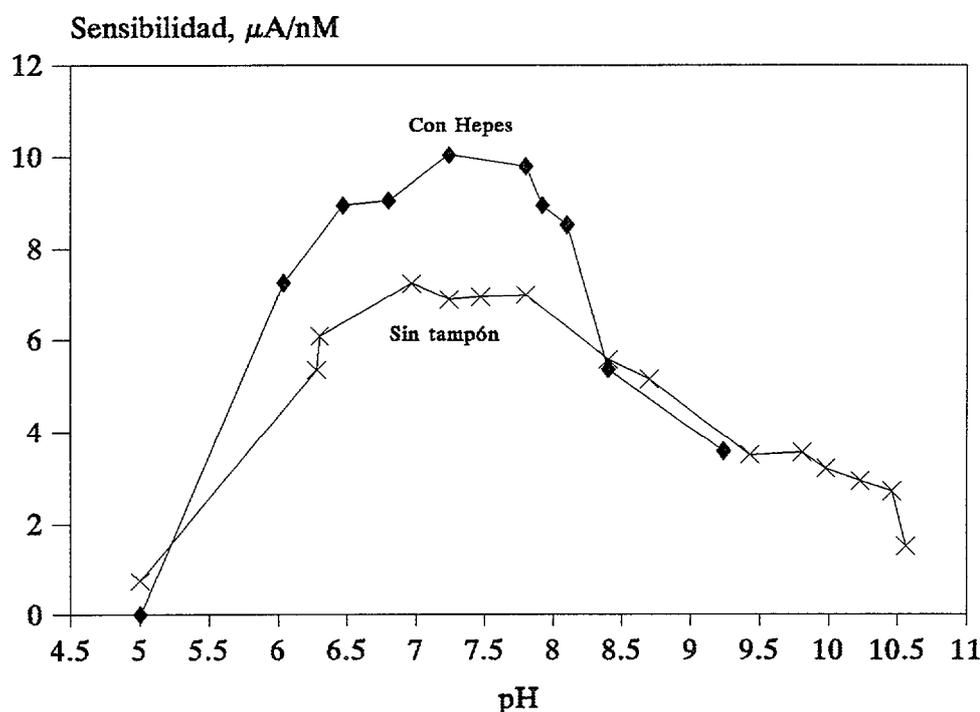


Figura 47. Estudio comparativo del efecto del pH sobre la sensibilidad del cobalto en presencia de nitritos.

Ambos estudios se realizaron en condiciones diferentes: en el estudio sin tampón las concentraciones de níquel y cobalto eran 3.5 y 2 nM, respectivamente, y la velocidad de barrido fue de 45 V/s. En el estudio con Hepes, éste tenía una concentración de 0.01 M, el cobalto de 0.95 nM y el níquel de 3.7 nM. La velocidad de barrido se elevó a 65 V/s. En ambos estudios la adsorción se realizó durante 1 minuto a -0.95 V, con un incremento de potencial de 3 mV y una concentración de DMG de 5×10^{-5} M.

Como puede observarse, el rango de pH de máxima sensibilidad en el caso de las disoluciones sin tamponar coincide prácticamente con las tamponadas (alrededor de 7.5), no existiendo diferencias importantes entre ambas. El ligero incremento de sensibilidad observado en el caso de las disoluciones con Hepes, puede explicarse atendiendo a un efecto surfactante

propiciado por el propio sistema tamponante (Donat y Bruland, 1988).

Efecto del tiempo de adsorción.

Debido al incremento que producen los nitritos en la sensibilidad de la determinación del cobalto, se ha estudiado el efecto del tiempo de adsorción en presencia de los mismos.

El objetivo es confirmar la existencia de una relación lineal de la curva de calibrado en presencia de nitritos 0.1 M, para tiempos inferiores a 2 minutos, que es el tiempo utilizado en ausencia de nitritos, utilizando en ambos casos las mismas condiciones.

Los resultados quedan reflejados en la siguiente gráfica (Figura 48), en la que se puede observar, el tiempo de saturación prácticamente coincide con el caso sin nitritos, es decir unos 2 minutos de adsorción. Sin embargo, difícilmente serán necesarios tiempos de adsorción tan largos, ya que gracias al efecto catalítico y al aumento de sensibilidad obtenido a alta velocidad, 30 segundos suelen ser suficientes para obtener un pico de cobalto, fácilmente medible, en aguas oceánicas no contaminadas. A concentraciones de nitritos superiores a 0.2 M, el tiempo de saturación disminuye. No se ha estudiado en profundidad este caso, pues se suele evitar el uso de altas concentraciones de estos catalizadores, reduciéndose así la probabilidad de contaminación por los reactivos.

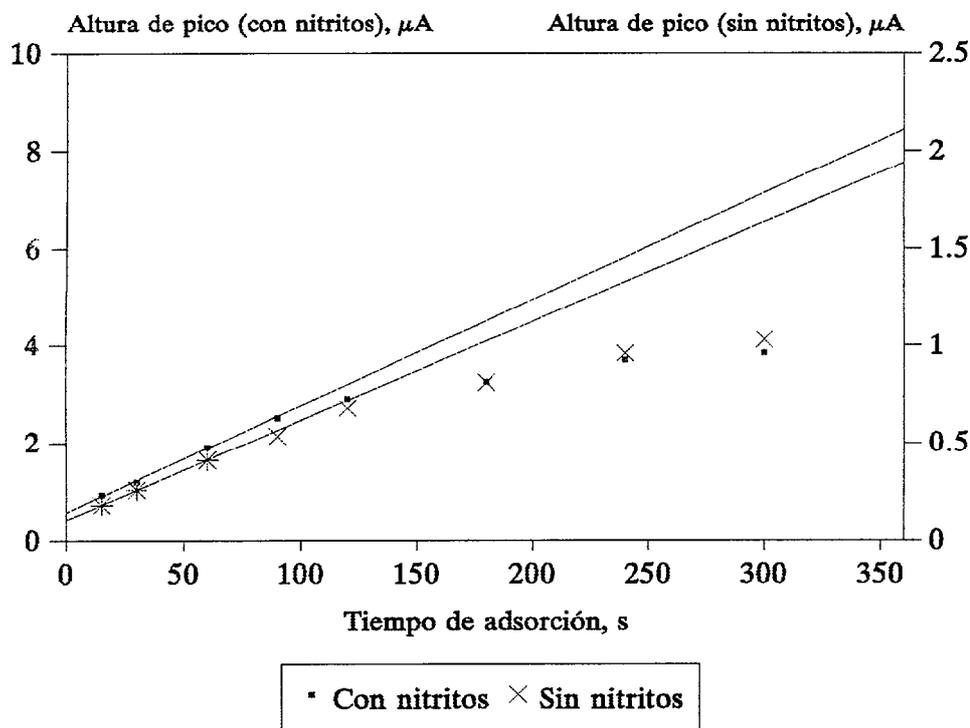


Figura 48. Efecto de tiempo de adsorción, con nitritos (0.1 M) y sin nitritos, sobre la altura de pico del cobalto.

El mecanismo de reducción del complejo Co-DMG no es sencillo. Según Ngok (1987) el Co(0) que se forma en el electrodo debido a la reducción del complejo vuelve a ser reoxidado debido a la presencia del ión nitrito. Dada la configuración octaédrica del complejo Co-DMG, los aniones NO_2^- pueden sustituir, en disolución amoniacal, a las moléculas de amoníaco del complejo. De esta forma, los nitritos actuarían reoxidando el Co(0) a Co(II), gracias a que están presentes en el complejo Co-DMG. Esta regeneración cíclica del metal sería la responsable del aumento de la sensibilidad del cobalto y por tanto del efecto catalítico. El incremento de la velocidad de barrido disminuiría el tiempo disponible para la regeneración de la forma electroactiva del cobalto y ello explicaría la atenuación de este efecto a elevada velocidad. En el caso del níquel no se da esta regeneración, ya que el complejo Ni-DMG tiene simetría plano-cuadrada y una baja

tendencia a incorporar ligandos axiales unidentados, como el ión NO_2^- .

Otras variables.

Se han estudiado las restantes variables de la determinación electroquímica de cobalto en presencia de nitritos, tales como potencial de adsorción, concentración de ligando, presencia de oxígeno o velocidad de agitación. Los resultados no presentaron diferencias significativas con los descritos previamente para la determinación sin catalizadores, por lo cual no se han incluido en la presente exposición.

2.2.2.12 Efecto del ligando orgánico.

El tipo de ligando y su concentración afectan tanto a la sensibilidad como a la reproducibilidad de la determinación, por lo que hemos procedido a estudiar el efecto de la DMG (Dimetilglioxima o butanodión-2-3-dioxima) y la Nioxima (ciclohexano 1-2-dion- dioxima), en un amplio rango de concentraciones sobre las ondas polarográficas del níquel y el cobalto en agua de mar y agua destilada.

La DMG ha sido ampliamente estudiada, debido a su alta selectividad y gran constante de estabilidad como complejante de níquel y cobalto, tanto en polarografía como en voltametría, en pulso diferencial y en onda cuadrada, (Flora y Nieboer, 1980; Pihlar y col., 1981, 1986; Newton y Van den Berg, 1987; Donat y Bruland, 1988; Bobrowski y Bond, 1992 y Zhang y col., 1988). También ha sido utilizada en estudios de especiación desplazando complejos naturales más lábiles de ambos metales en aguas naturales (Van den Berg y Nimmo, 1987). El ligando es electroactivo y su

reducción es irreversible presentando un potencial de semionda de -1.57 V a pH alcalinos del medio (con tampón amoniacal 0.1 M, pH= 9.3), desplazándose a potenciales más positivos cuando el medio se acidifica (Pihlar y col., 1986). El potencial de semionda del ligando se mantiene a potenciales bastante más elevados que los producidos por la reducción de los complejos de níquel y cobalto en medio alcalino. El complejo de coordinación 4, $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ es plano cuadrado y diamagnético, debido a que los niveles *d* más bajos están llenos con 8 electrones apareados (Coyle y Stiefel, 1988). En la Figura 49 se muestra el aspecto del complejo.

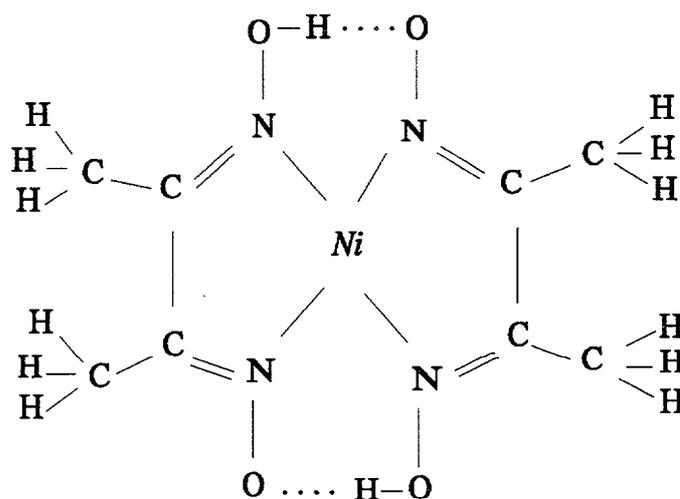


Figura 49. Aspecto del complejo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, según Coyle y Steifel, 1988.

En él la DMG pierde 1 protón y se coordina al níquel dando un anillo de 5 miembros. A continuación el complejo se estabiliza con la formación de 2 puentes de hidrógeno.

Según medidas de carga de la gota de mercurio, durante la reducción del complejo, se puede considerar que a bajos recubrimientos de la gota, el complejo se orienta paralelamente a la superficie de ésta, y se reorienta perpendicularmente a ésta cuando se excede la concentración superficial de $4 \times 10^{-10} \text{ mol} \times \text{cm}^{-2}$. Cuando se produce la reducción del ión central el quelato se rompe y el resto del ligando se desorbe (Pihlar y col., 1986).

La Nioxima presenta una constante de complejación más elevada con el níquel que la DMG, según Smith y Martell (1974), $\log K_{\text{Ni}(\text{Nioxima})_2} = 21,5$ (ver Tabla 3). El cobalto forma un complejo octaédrico con ambas oximas. En la siguiente tabla se muestran los valores de las constantes de estabilidad condicional para los complejos $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, $\text{Co}(\text{DMG})_2$ y $\text{Co}(\text{Nioxima})_2$ para diferentes salinidades, obtenidos por calibración con EDTA para DMG y Nioxima. En las constantes del níquel se utilizaron una concentración de DMG $2 \times 10^{-6} \text{ M}$, mientras que en las del cobalto se utilizaron DMG 10^{-4} M y Nioxima $5 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Tabla 3. Logaritmos de las constantes de complejación de Ni con Nioxima y Co con DMG y Nioxima, a diferentes salinidades.

Salinidad (‰)	^a $\log K_{\text{Ni}(\text{DMG})_2}$	^b $\log K_{\text{Co}(\text{Nioxima})_2}$	^b $\log K_{\text{Co}(\text{DMG})_2}$
1		16.75 ± 0.13	12.72 ± 0.16
2	17.52 ± 0.01		
10		15.92 ± 0.22	13.01 ± 0.05
12	17.63 ± 0.21		
20		16.09 ± 0.20	13.28 ± 0.07
24	17.45 ± 0.06		
32.5	17.22 ± 0.12		
35		15.62 ± 0.08	12.85 ± 0.10

^a Van den Berg y Nimmo, 1987.

^b Zhang y col., 1990.

Los trabajos de Donat y Bruland, (1988), han demostrado que a baja velocidad de barrido y utilizando onda cuadrada, la Nioxima presenta una mayor sensibilidad en la determinación de los dos metales. Sin embargo, a alta velocidad (50 V/s) y empleando la onda en escalera, la Nioxima (2×10^{-5} M) presenta un alzamiento de la línea base que impide apreciar el pico del cobalto, especialmente cuando éste se encuentra a concentraciones del orden de 0,1 nM o inferiores (típicas de aguas oceánicas). En las determinaciones realizadas a baja velocidad (usando pulso diferencial) no se observa esta interferencia, a menos que la concentración del ligando supere el valor de 2×10^{-4} M, en cuyo caso aparece un ancho pico de reducción de Nioxima que tiende a enmascarar la señal del cobalto (Donat y Bruland, 1988). Esto puede ser debido al proceso de sustracción de componentes que se aplica en pulso diferencial y que a alta velocidad no se puede efectuar. En la siguiente gráfica (Figura 50) podemos observar la interferencia de la nioxima, con respecto a la que produce la DMG.

En este estudio se utilizó agua oceánica sin tampón a pH= 8.2. En el gráfico de la Nioxima (2×10^{-5} M) la concentración de níquel es 4 nM y la del cobalto es 0.48 nM, mientras que en el pico de la DMG (10^{-5} M) el níquel es 2 nM y el cobalto es 0.38 nM. El resto de los parámetros son iguales: adsorción de 2 minutos a -0.9 V, velocidad de barrido de 50 V/s e incremento de potencial de 5 mV.

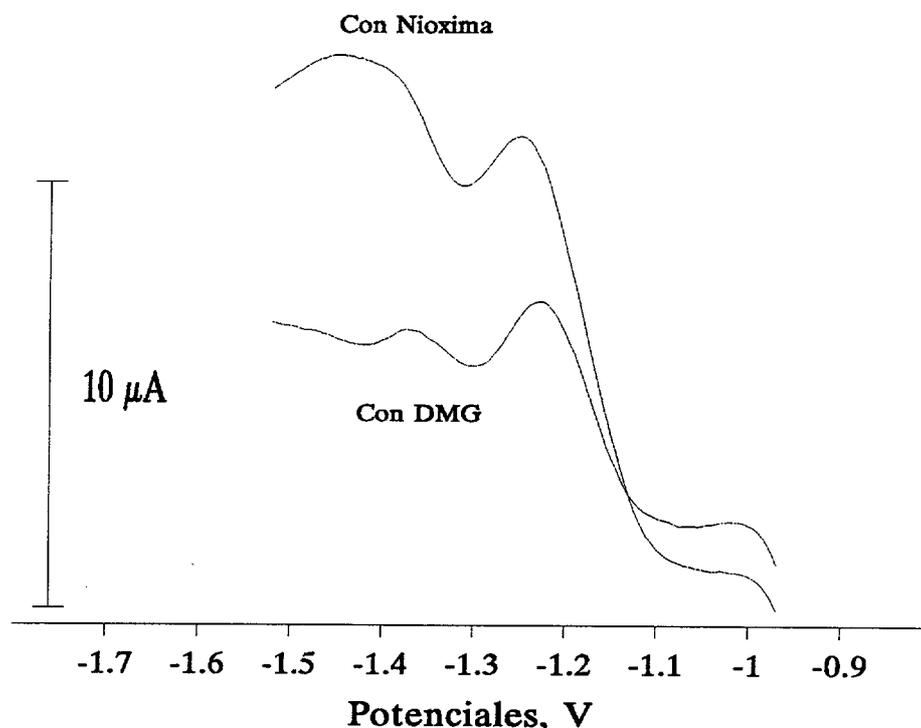


Figura 50. Aspecto de los picos de níquel y cobalto, en escalera a alta velocidad de barrido, con DMG y con Nioxima.

Estas interferencias en la línea base disminuyen la sensibilidad de la determinación del cobalto a alta velocidad (> 5 V/s) y además, al comparar las sensibilidades obtenidas a alta velocidad (25 V/s), para la combinación Nioxima/Hepes y DMG/Hepes no se observan diferencias notables en sensibilidad respecto al cobalto (que es el metal que presenta menor concentración y también más difícil de determinar). Estos problemas con la línea base no se han presentado cuando se utilizó la combinación DMG/Hepes. Por estas razones hemos descartado la Nioxima como complejante y hemos utilizado la DMG en todos nuestros estudios, a elevada velocidad de barrido.

La DMG presenta, como hemos indicado anteriormente, una onda de

reducción a potenciales negativos (-1.6 V, aproximadamente), que puede observarse en la Figura 51 como un alzamiento de la línea base, lo cual podría llegar a interferir la determinación del cobalto, especialmente, en medio ácido, por lo que el pH de la disolución debe mantenerse alcalino. Quizá pueda ser ésta una explicación de la disminución de la sensibilidad para el cobalto a altas concentraciones de DMG al utilizar Hepes (pH= 7.6), en vez de aumentar, tal como ocurre en presencia de TEA (pH= 8.3).

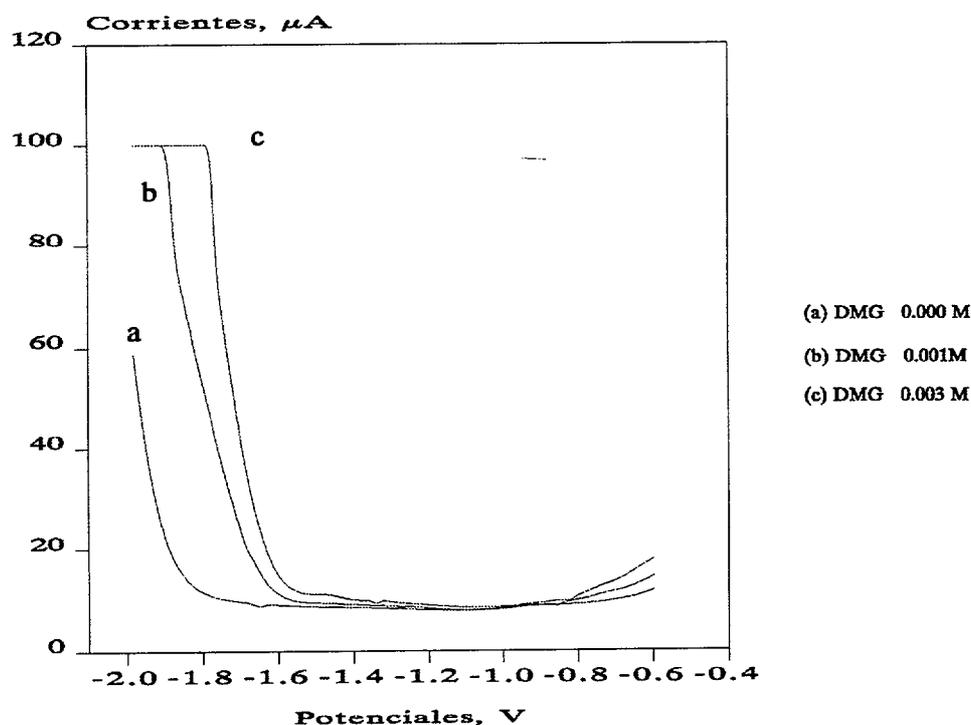


Figura 51. Respuesta voltamétrica de la DMG, a alta velocidad de barrido.

Estas gráficas se obtuvieron a 50 V/s, utilizando la onda en escalera, con un tiempo de adsorción de 5 s a -0.6 V, en agua oceánica irradiada, para evitar la posible interferencia de ligandos orgánicos naturales y empleando un incremento de potencial de 5 mV.

La concentración óptima de DMG en solución para el análisis de

níquel y cobalto en los niveles de agua de mar, se determinó estudiando un amplio rango de concentraciones del ligando (desde $2,5 \times 10^{-4}$ hasta 4×10^{-3}). Este estudio se realizó en presencia de Hepes (pH= 7.6 y 8.6) y TEA (pH= 8.2). En ambos casos la concentración de DMG óptima resultó estar en un rango comprendido entre $5 \times 10^{-4} \text{M}$ y 10^{-3}M .

Las siguientes Figuras (52 y 53), representan el efecto que, sobre la altura de pico de los dos metales tiene la concentración de DMG. Se observa, para el cobalto, un comportamiento ligeramente diferente de la altura de pico con la concentración de DMG, con Hepes (pH= 7.6) y con TEA (pH= 8.3). En el primer caso las mayores concentraciones de DMG hacen que el pico del cobalto disminuya levemente, al igual que el pico del níquel.

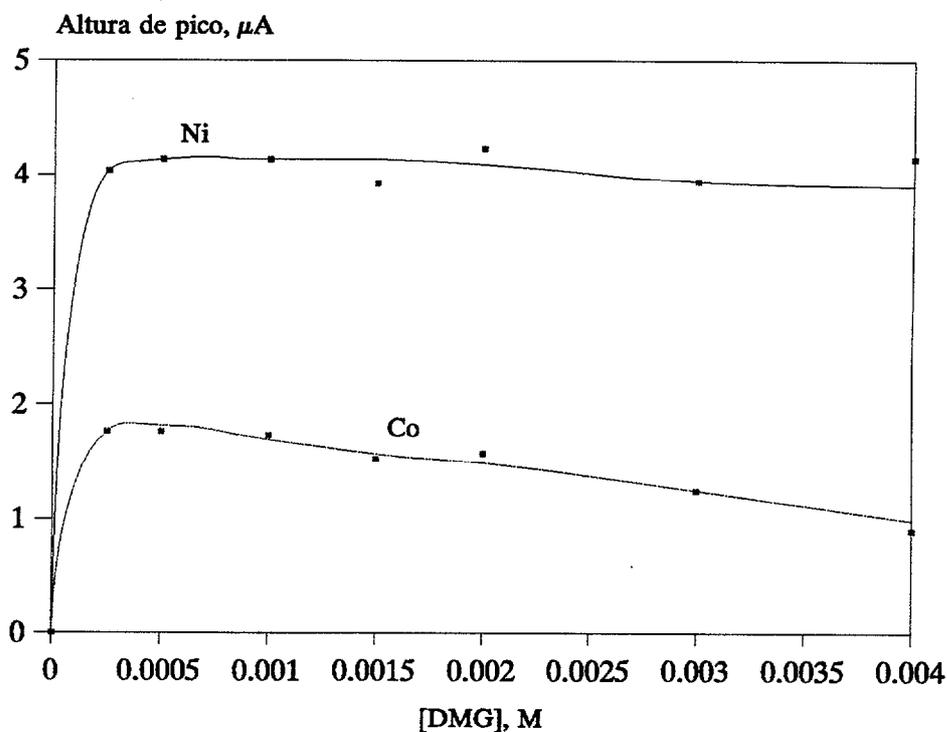


Figura 52. Efecto de la concentración de DMG sobre los picos de níquel y cobalto, en Hepes, pH=7.6.

Las condiciones experimentales de este estudio fueron las siguientes:

- [Hepes]= 0.06 M
- Adsorción: 30 s a -0.8 V
- [Ni]= 2.5 nM
- Incremento de potencial: 5mV
- Velocidad de barrido: 50 V/s
- [Co]= 1.1 nM

En el caso del TEA la altura de pico del cobalto se ve incrementada a mayores concentraciones de DMG, mientras que para el níquel, se mantiene prácticamente constante. La concentración de TEA en este estudio fue 0.04 M y la de níquel 2.8 nM, mientras que el resto de los parámetros son los mismos que para el estudio anterior.

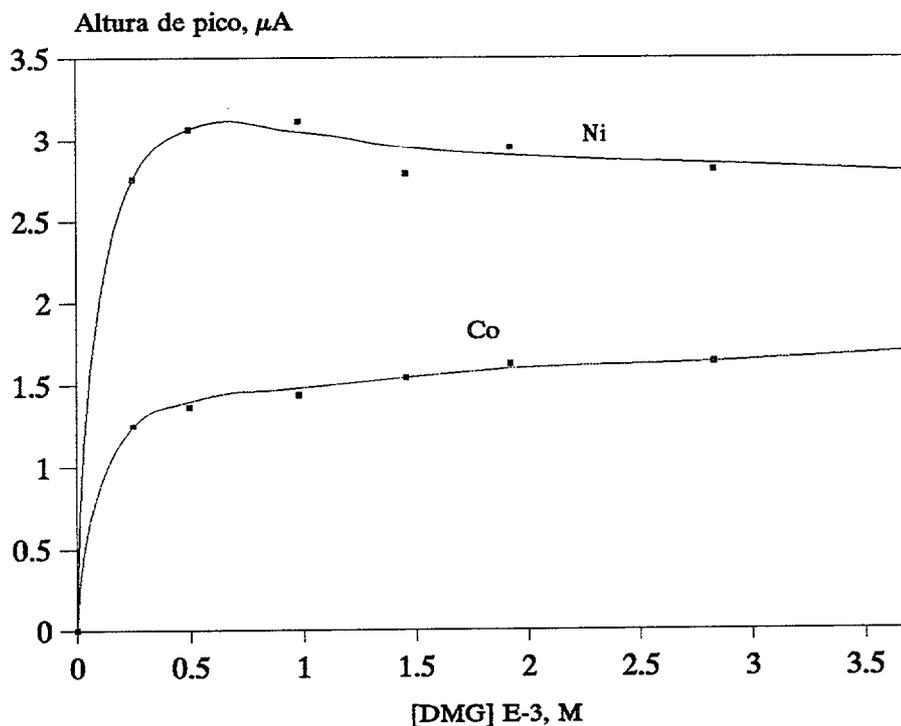


Figura 53. Efecto de la concentración de DMG sobre los picos de níquel y cobalto, en TEA, pH=8.3.

En la determinación de metales traza en agua de mar, dadas sus bajas

concentraciones, es crítico evitar la contaminación de las muestras. Una posible vía de contaminación son los reactivos, aunque cuenten con un alto grado de pureza. Dado que las variaciones en la sensibilidad del método son despreciables, especialmente para el cobalto, a altas concentraciones de DMG, elegimos como concentración de trabajo rutinario la de $25 \times 10^{-4} \text{M}$.

Estos resultados difieren, aunque no en exceso, con los dados por Zhang y col. (1988), los cuales indican que, en presencia de TEA, la concentración de máxima sensibilidad para el cobalto es 3 mM, a partir de la cual permanece constante. La razón por la cual, la sensibilidad del método aumente con la mayor concentración del ligando podría explicarse por dos razones: la primera, por el tipo de complejo que se forma. Se sabe que es un complejo DMG:Co relación 2:1, ya que si fuera 1:1, la sensibilidad mostraría su valor máximo a concentraciones más bajas de DMG (Zhang y col., 1990). La segunda sería, simplemente una cuestión de probabilidad de que el metal y el ligando se encuentren en su movimiento caótico en el seno de la disolución. Para estudiar esta segunda posibilidad, añadimos una muy baja concentración de DMG (10^{-6}M) a una muestra de agua de mar irradiada. Como se puede observar en las Figuras 54 y 55, existe un aumento paulatino de la altura de pico del níquel con el tiempo, hasta llegar a un valor de 70 minutos de tiempo de contacto de la DMG con la disolución. El agua utilizada fue agua de mar irradiada con una lámpara de UV de 1Kw de potencia durante 4 horas, por lo que esta cinética de complejación no se puede achacar a la presencia de ligandos orgánicos naturales. Después de 124 minutos de contacto, añadimos DMG $2 \times 10^{-3} \text{M}$, una concentración ligeramente superior a la utilizada normalmente para medir. El resultado fue que la altura de pico (unos $4 \mu\text{A}$) se estabilizó a un valor superior al obtenido anteriormente (alrededor de $3 \mu\text{A}$), pero al que, probablemente, se habría llegado después de esperar el tiempo de contacto suficiente.

La concentración de níquel fue de 7.5 nM, la adsorción de 15 s -0.9 V, el incremento de potencial de 5 mV y la velocidad de barrido de 50 V/s.

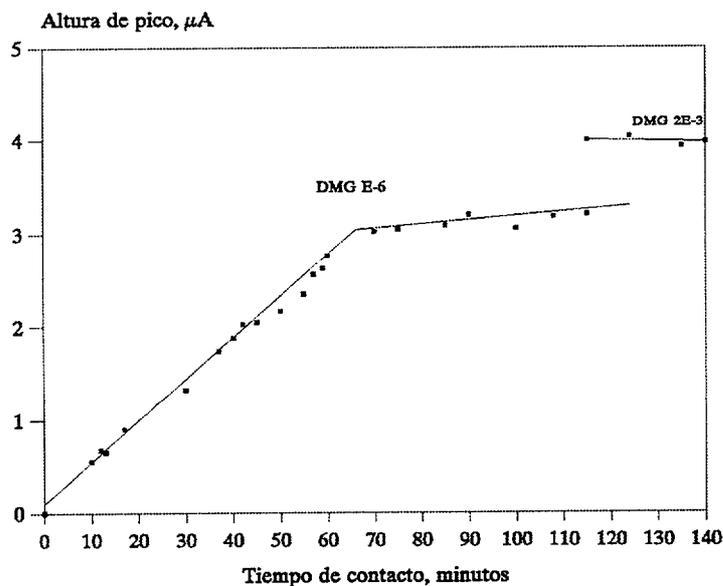


Figura 54. Evolución de la altura de pico del níquel con el tiempo de contacto, a bajas concentraciones de DMG.

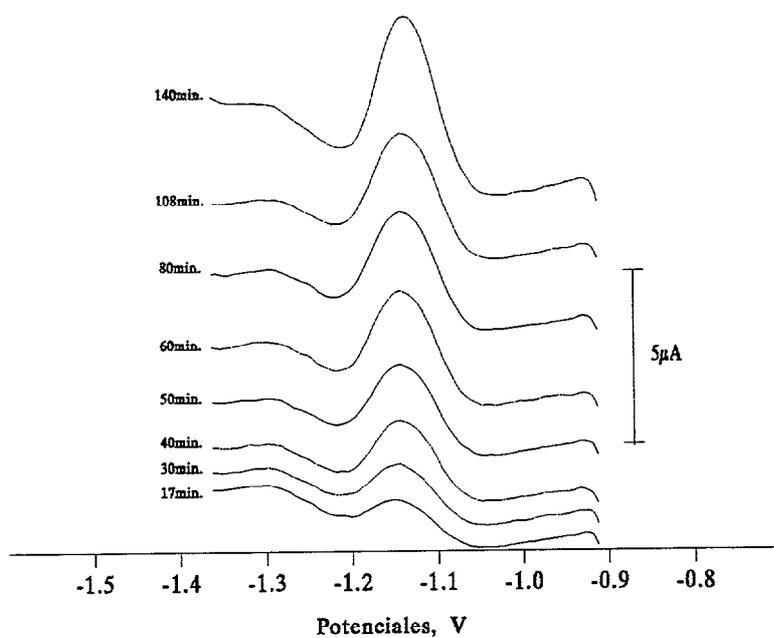


Figura 55. Efecto del tiempo de contacto sobre el pico del níquel, a bajas concentraciones de DMG.

2.2.2.13 Rectas de calibración: linealidad y saturación.

Uno de los parámetros más importantes en la puesta a punto del método es el rango de concentraciones en el cual es válido. Para ello se ha calculado el límite de detección, utilizando la desviación estándar de medidas repetidas de un blanco que proporciona la concentración mínima que podemos determinar. Para conocer cuál es la concentración donde la curva de calibrado deja de ser lineal con unas condiciones analíticas determinadas, hemos obtenido las curvas de saturación, para ambos metales en ausencia de oxígeno, tanto por separado como para la determinación conjunta de ambos metales. Los datos obtenidos para el caso del níquel en ausencia de oxígeno, quedan reflejados en las Figuras 56 y 57, en las que puede advertirse que a concentraciones del orden de unos 50 a 60 nM, se pierde la linealidad de la relación altura de pico/concentración del metal.

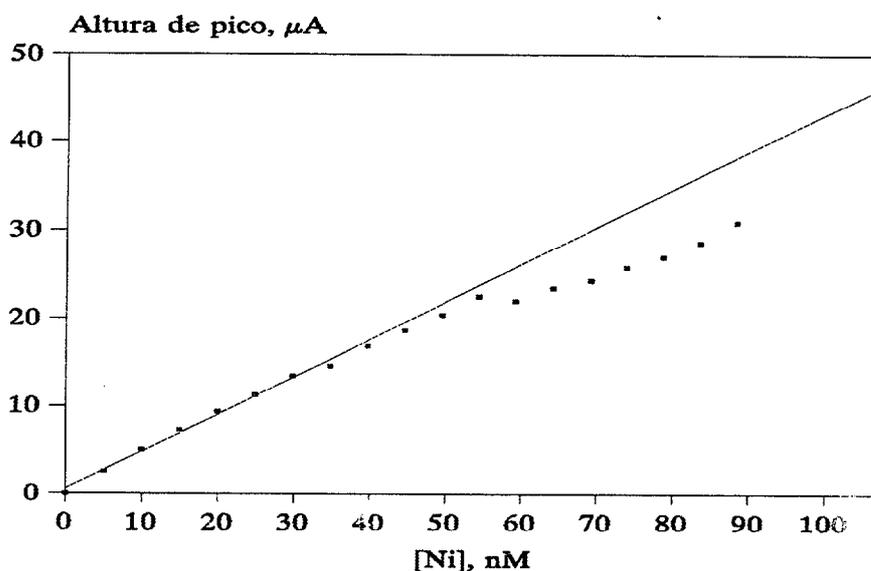


Figura 56. Determinación de la concentración de saturación del níquel.

Esta concentración es muy superior a las que vamos a encontrar en

Esta concentración es muy superior a las que vamos a encontrar en aguas naturales, tanto oceánicas como costeras (no contaminadas), por lo que no es necesario modificar la técnica para la determinación del metal en estas aguas. A concentraciones superiores el aumento de la altura de pico con respecto a la concentración sigue siendo lineal aunque con una pendiente menor, por lo que el método seguiría siendo fiable utilizando un mayor número de puntos para la obtención de la curva de calibración. Sin embargo, en estas condiciones es recomendable diluir las muestras.

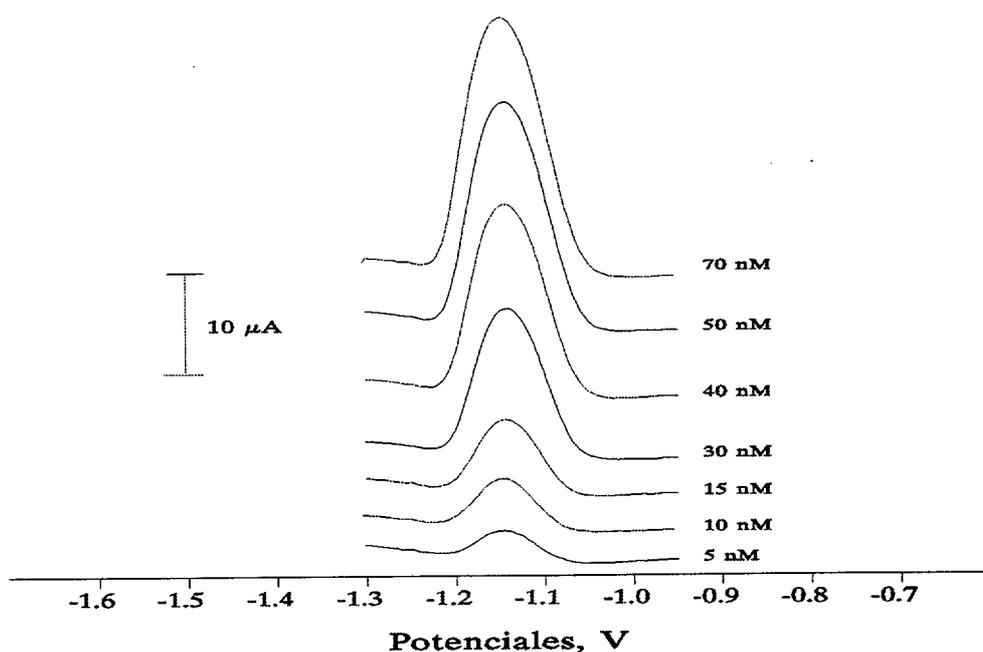


Figura 57. Picos de níquel del estudio de la saturación de electrodo.

En este estudio se empleó DMG 5×10^{-5} M y se realizó con agua de mar irradiada, a la que no se añadió tampón alguno (pH= 7.78). La adsorción se realizó durante 15 s a -0.9 V, el incremento de potencial fue de 5 mV y la velocidad de barrido de potencial fue de 40 V/s.

Respecto al cobalto, la concentración de saturación obtenida es del orden de 1 nM, bastante superior a la que nos vamos a encontrar en aguas oceánicas, aunque en aguas costeras eutróficas y en estuarios, se pueden alcanzar valores de hasta 1.4 nM, para este metal (Zhang y col. 1990). Al igual que se observa en la gráfica del níquel, la representación de la altura de pico respecto a la concentración de cobalto (Figura 58) ofrece dos rectas de pendientes diferentes, dentro de las cuales, el método sigue siendo fiable, pero con distintas sensibilidades. Los picos obtenidos en el estudio correspondiente se muestran en la Figura 59.

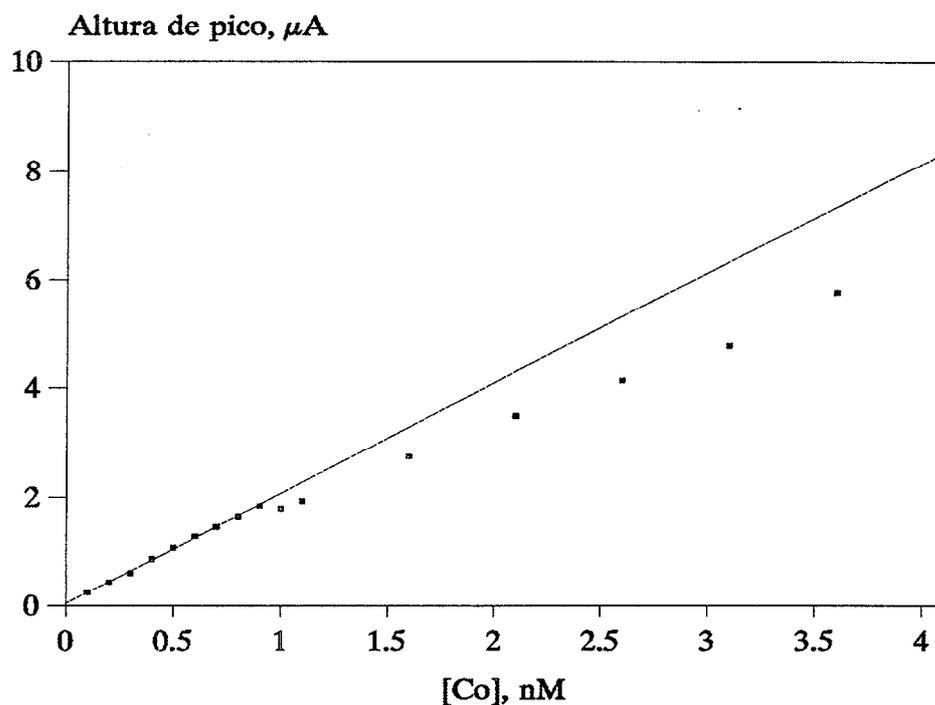


Figura 58. Estudio de la saturación de electrodo para el cobalto.

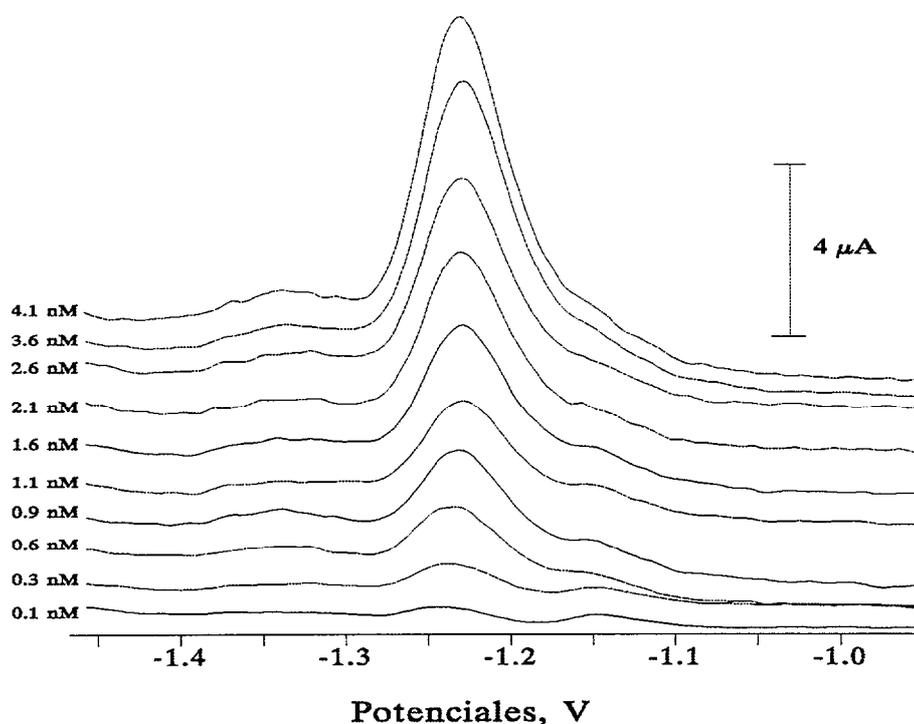


Figura 59. Picos de cobalto del estudio de la saturación de electrodo.

Este estudio fue realizado en agua de mar irradiada, con Hepes 0.06 m (pH= 7.3), DMG 5×10^{-4} M. El incremento de potencial fue de 3 mV y la velocidad de barrido de 40 V/s. La adsorción se realizó durante 1 minuto a -0.8 V, utilizándose un potencial de limpieza de 0.2 s a -1.025 V y un tiempo de quiescencia de 3 s a -0.9 V.

En la medida conjunta de ambos metales, es importante tener en cuenta la relación de concentraciones de ambos, ya que, para las concentraciones típicas de aguas oceánicas oligotróficas (2 nM de níquel y 60 pM de cobalto) y para un potencial de adsorción propio del método, por ejemplo -0.9 V, el pico del níquel suele ser bastante más grande que el del cobalto, por lo que hay que aplicar un potencial de limpieza, para que la señal del níquel no interfiera en la determinación del cobalto. Este tema se

discute convenientemente en el apartado destinado a la adsorción. Para concentraciones típicas de aguas naturales, y después de haber reducido el tamaño del pico del níquel de manera adecuada, se pueden realizar hasta 4 adiciones estándar de ambos metales, de 3 nM y 100 pM respectivamente, sin que exista solapamiento de picos. A concentraciones superiores pueden presentarse interferencias entre las señales del níquel y el cobalto, dada la cercanía de sus potenciales de reducción. La magnitud de dichas interferencias puede reducirse por medio de la aplicación de un potencial de limpieza del níquel, disminuyendo la señal y por tanto su interferencia.

En caso de querer medir concentraciones muy elevadas sin que se produzca la saturación del electrodo, se puede evitar ésta de formas diferentes, como por ejemplo:

- ⊗ Disminuyendo el tiempo de adsorción.
- ⊗ Disminuyendo ó eliminando la agitación de la disolución.
- ⊗ Utilizando el tamaño de gota de mercurio más grande posible, ya que al haber una superficie de electrodo mayor, se necesitará mayor cantidad de analito para saturarlo.
- ⊗ No añadiendo NaNO_2 para no aumentar la sensibilidad del cobalto.
- ⊗ Diluyendo la muestra original.

2.2.2.14 Interferencias.

Al objeto de evaluar la efectividad del método frente a posibles interferencias, se han realizado diversas determinaciones de trazas de cobalto en presencia de altas concentraciones de zinc. Para ello, a diferencia del método de Bobrowski y col., se ha utilizado el método de substracción de

blanco, sin cambiar de ligando orgánico (DMG). A muy altas concentraciones de zinc (1.5×10^{-4} M), aparece cierta irreproducibilidad en las medidas. Este inconveniente puede eliminarse añadiendo EDTA 10^{-4} M. Aunque la constante de estabilidad condicional entre el cobalto y la DMG ($\log K = 7.62$ a 35 ‰ de salinidad, Martell y Smith, 1974) es mayor que la del complejo Co-EDTA ($\log K = 12.85 \pm 0.10$ a la misma salinidad, Zhang y col. 1990), para comprobar si la adición de EDTA introducía algún error en el del procedimiento, se midió la concentración de cobalto en la misma disolución sin añadir ni zinc ni EDTA, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 4. Determinación de Co en presencia de altas concentraciones de Zn.

Muestra con Zn y EDTA	Muestra sin zinc ni EDTA
[Co]= 0.132 nM	[Co]= 0.14 nM
S= 1.458 μ A/100 pM	S= 1.21 μ A/100 pM
r= 0.9995	r= 0.999
[Zn]/[Co]= 1.25×10^6	

A partir de los resultados se puede comprobar que el error cometido entre ambas determinaciones (± 8 pM), está próximo al límite de detección del método.

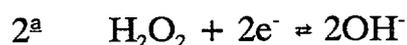
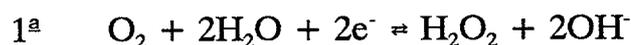
Las condiciones de este estudio fueron las siguientes: [EDTA]= 10^{-4} M, [Zn]= 1.5×10^{-4} M, [DMG]= 5×10^{-4} M, [Hepes]= 0.02 M, [NaNO₂]= 0.1M. La adsorción se realiza durante 30 s a -0.9 V, pasando a una quiescencia de 5 s a -0.9 V y un período de limpieza de 1 s a -1.01 V. El incremento de potencial fue de 3 mV y la velocidad de barrido, 100 V/s.

2.2.3 Determinación de níquel y cobalto en disoluciones no

purgadas.

2.2.3.1 La onda del oxígeno.

El oxígeno se encuentra disuelto en aguas naturales en concentraciones del orden de 10^{-3} M, dependiendo, entre otros factores de las condiciones de temperatura, presión y salinidad de la muestra. Su presencia origina una interferencia, tanto en polarografía como en voltametría, debido a las siguientes reacciones, a pH neutro ó básico:



Los potenciales de semionda aparecen aproximadamente a -0.05 V y -0.9 V respecto al electrodo saturado de calomelano. Tradicionalmente ha sido necesario eliminar el oxígeno disuelto de las muestras por varias razones (Wang, 1985):

1. Estas reacciones de óxido-reducción originan corrientes de fondo que oscurecen los picos de los metales de interés.
2. El oxígeno puede oxidar los metales de la amalgama del electrodo, (este caso no se daría en voltametría de redisolución catódica).
3. Los iones hidroxilos formados durante la reducción del oxígeno en medio neutro o básico puede hacer precipitar iones metálicos en los alrededores del electrodo de trabajo.

El método más frecuentemente utilizado para eliminar la interferencia del oxígeno ha sido purgar la muestra con un gas inerte (N_2 , Ar, etc.) durante varios minutos. En la Figura 60, puede observarse la variación de la línea base debida a la onda del oxígeno a 60 V/s de velocidad de barrido, aplicando la onda en escalera.

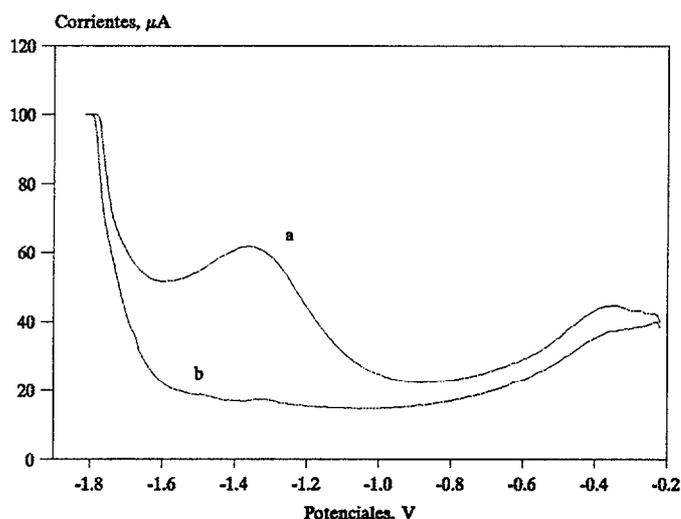


Figura 60. Aspecto de la línea base obtenida antes (a) y después (b) de purgar la disolución, a alta velocidad.

El tiempo de purga depende del volumen de muestra, el flujo del gas y del tamaño de las burbujas, empleándose normalmente entre 4 y 10 minutos de purga. Se puede aprovechar la turbulencia generada por la purga como un eficaz agitador y adsorber el metal sobre la gota a la misma vez (Cukrowski y col., 1981) e incluso obtener un apreciable aumento en la sensibilidad (del orden de 2 y 3 veces), debido probablemente a un aumento de la efectividad del transporte de masa, es decir, a un aumento del flujo del complejo organometálico hacia la gota de mercurio.

Sin embargo, la purga presenta toda una serie de inconvenientes

prácticos que dificultan su utilización en determinaciones de campo. Supone un riesgo de contaminación de las muestras, implica transportar botellas de gas al campo (p.e. a bordo de buques oceanográficos) incrementa el tiempo de análisis de cada muestra (de 4 a 10 minutos) e incrementa el material (accesorios) en la determinación. Por ello, hemos considerado la posibilidad de realizar las determinaciones de metales traza en presencia de oxígeno, simplificando y acelerando la determinación.

Considerando el interés de medir las muestras de agua de mar en presencia de oxígeno, tanto en el laboratorio como a bordo de buques oceanográficos, ahorrando tiempo (y medios) y disminuyendo el riesgo de contaminación, se ha propuesto un método de análisis de níquel y cobalto en agua de mar en muestras no purgadas, que se expone a continuación.

2.2.3.1 Eliminación de la onda del oxígeno para el caso del níquel.

La onda del oxígeno a baja velocidad (50 mV/s) interfiere seriamente con los picos polarográficos de los metales traza en agua de mar, debido a la diferencia en los rangos de concentración (10^{-3} M para el oxígeno y 10^{-9} M para los metales) a pesar de que el oxígeno no se acumula sobre la gota de mercurio.

A elevada velocidad de barrido (50 V/s) la relación entre las corrientes faradaicas del oxígeno y de los metales traza adsorbidos en la gota de mercurio disminuye notablemente, ya que las corrientes faradaicas de las especies adsorbidas se incrementan linealmente con la velocidad de barrido. Esto significa que a elevadas velocidades la magnitud de las corrientes del

oxígeno y de los metales traza es similar, a pesar de la diferencia de concentraciones. En estas condiciones es viable el empleo de métodos de sustracción de blancos, con niveles de error bastante inferiores al ruido de la señal. No obstante, cuando la señal a sustraer es varios órdenes de magnitud superior a las alturas de los picos que se quiere determinar, pueden aparecer problemas de ruido, como se ha comprobado al aplicar este procedimiento de eliminación de blancos a barridos de potencial a baja velocidad (Figura 61).

El procedimiento utilizado para medir el níquel en agua de mar no purgada consiste en la sustracción de un blanco con la onda del oxígeno (y corrientes de capacitancia) a la señal del metal, obtenida en la disolución sin purgar.

Gracias al aumento en sensibilidad obtenido por los barridos a alta velocidad, es posible medir níquel en presencia de oxígeno a concentraciones típicas de aguas oceánicas, y con tiempos de adsorción bastante cortos (entre 5 y 15 s). Hay que indicar que a baja velocidad también es posible medirlo, pero a concentraciones mucho más altas (más de 10 nM) y aumentando mucho el tiempo de adsorción (10 ó 15 minutos). Aún en estas condiciones la señal del metal no se discrimina tan bien como a alta velocidad. En la Figura 61 presentamos el aspecto de dos picos de 2.46 nM de níquel, a alta (40 V/s) y baja velocidad (25 mV/s), en presencia de oxígeno después de la sustracción del blanco y con 15 s de adsorción a -0.9 V para ambos. Como puede observarse, a baja velocidad es imposible detectar pico alguno.

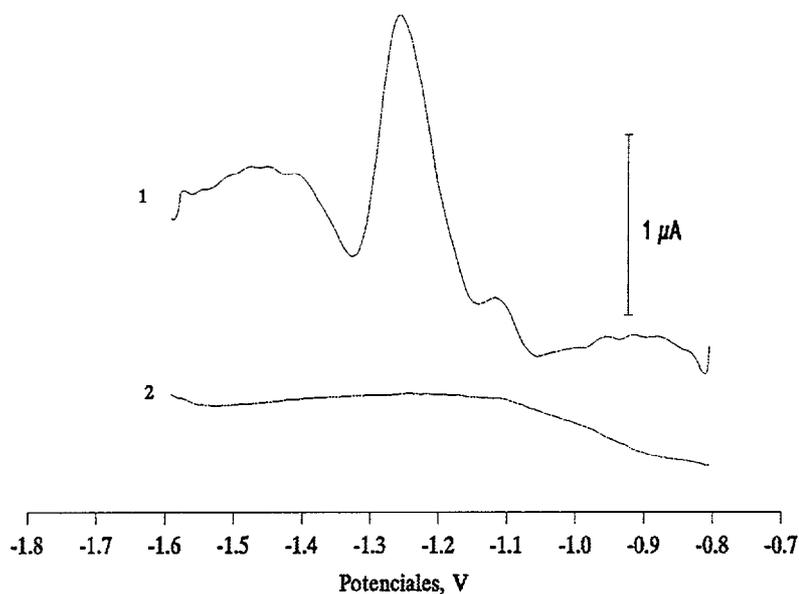


Figura 61. Picos de Ni después de la sustracción del blanco, a alta (1) y baja (2) velocidad de barrido.

Al eliminar la purga de análisis se reduce al necesario para preparar la muestra (adición de reactivos), más quince segundos de deposición. Las ventajas del método de medida de níquel en presencia de oxígeno, son evidentes si consideramos el tiempo que se emplea en la purga (entre 4 y 10 minutos), y el coste en mantenimiento (botellas de gas, manorreductor, tubos, torres de lavado del gas y conductos). Estas características hacen que el método sea ideal para determinaciones a bordo, donde se deben medir bajas concentraciones de metal (2 nM como mínimo) en cortos espacios de tiempo.

El método de sustracción de blanco se basa en aislar la corriente correspondiente a la reducción del metal que se determina, de todas las demás (corrientes de capacitancia, del oxígeno, etc.). Se han empleado diversos procedimientos para obtener el blanco, indicándose a continuación dos de ellos:

1. Realizando un barrido sin adsorción previa. De esta manera, se depositará muy poca cantidad de metal, por lo que prácticamente todas las corrientes registradas serán debidas al oxígeno y a las corrientes de capacitancia. Para tiempos de depósito pequeños (menos de 1 minuto) no se ha observado que el recubrimiento de la gota (ligando, compuestos orgánicos, etc.) afecte significativamente la onda del oxígeno.
2. Obteniendo un voltamograma en las mismas condiciones que el barrido normal, pero sin añadir DMG. En este caso, suele obtenerse un blanco que suele ser más eficaz, en la eliminación de las corrientes de fondo en disoluciones purgadas, porque incluso se eliminan mejor las corrientes debidas a la adsorción de materia orgánica sobre el electrodo, ya que estarían presentes tanto en el blanco como en el voltamograma. De la misma forma que el caso anterior, para tiempos de depósito pequeños y dentro del rango de concentración del ligando utilizado, la onda del oxígeno es muy similar en ambas condiciones (con y sin el ligando). Gráficos de este tipo de sustracción los presentamos en el apartado dedicado a las interferencias.

En la siguiente representación (Figura 62) se puede observar una serie de picos de níquel, obtenidos en presencia de oxígeno, antes y después de la resta de la onda del oxígeno. Las rectas de calibración obtenidas son bastante fiables, presentando coeficientes de regresión semejantes a los obtenidos con las muestras (en este caso $r = 0.9998$) y tendiendo a pasar por el origen, como se puede observar en la (Figura 63).

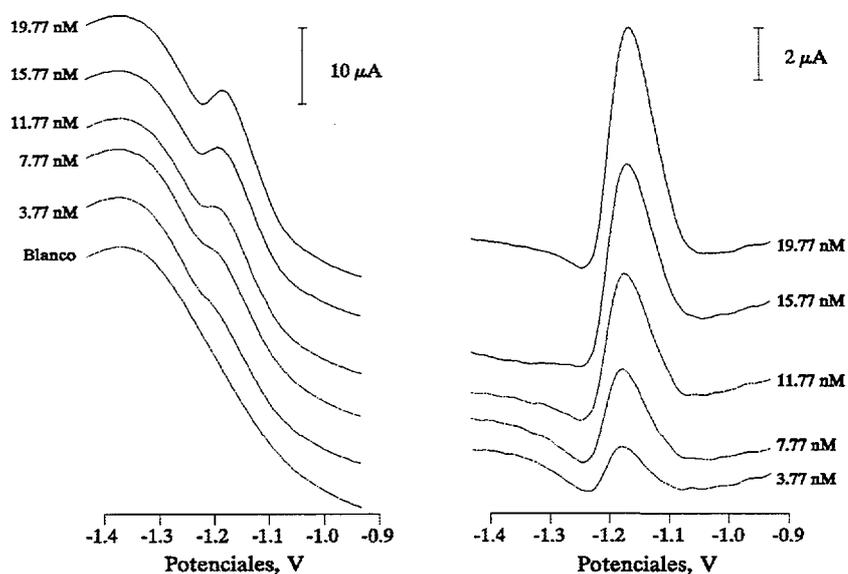


Figura 62. Picos de níquel en presencia de oxígeno, antes y después de la sustracción del blanco, en el agua de referencia NASS-4.

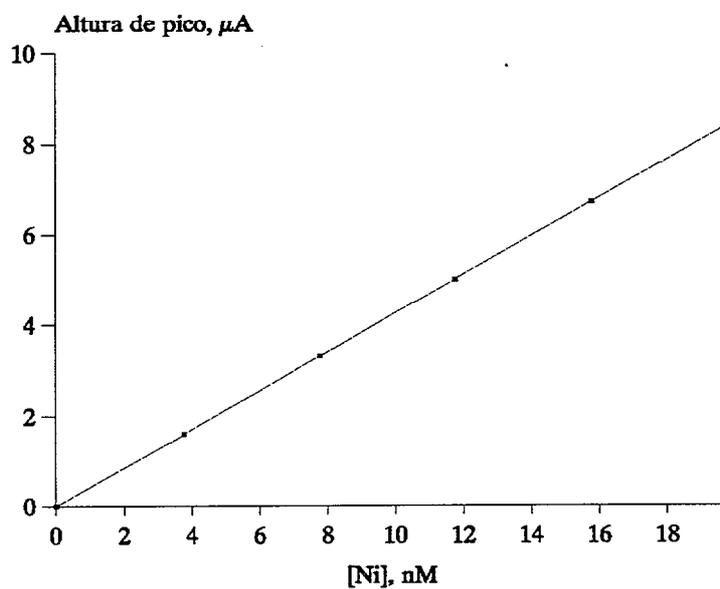


Figura 63. Recta de calibración de Ni, en presencia de oxígeno, en agua de referencia NASS-4.

El límite de detección obtenido para 15 s de adsorción es 0.1 nM ($n=$

8), muy semejante al de disoluciones purgadas (0.2 nM, n= 9), ambos suficientemente bajos para la mayoría de las determinaciones de níquel en aguas oceánicas. En caso de que fuera necesaria una mayor presión en la determinación, bastaría con incrementar el tiempo de adsorción.

Para determinar la exactitud del método en presencia de oxígeno mediante sustracción de blanco, analizamos repetidamente un agua de mar estándar, la NASS-4, como agua de referencia de océano abierto, (Marine Analytical Chemistry Standards Program, del Consejo Nacional de Investigación de Canadá). Dicha agua contiene una concentración certificada de níquel de 3.88 (\pm 0.15) nM. Obtuvimos para dicha agua una concentración de níquel, después de 4 medidas un valor medio de 3.792 (\pm 0.158) nM. Estos resultados validan el método presentado, como especialmente idóneo para el análisis de trazas de níquel en aguas de océano abierto y a bordo de buques oceanográficos

2.2.3.3 Eliminación de la onda del oxígeno para el caso del cobalto.

La determinación de cobalto, a concentraciones características de agua de mar también se puede realizar mediante la sustracción de un blanco, en presencia de oxígeno. Sin embargo, la obtención del blanco se realiza de modo diferente que para el caso del níquel, por varios motivos:

- * Por un lado, el pico del cobalto se encuentra a potenciales más negativos que el del níquel, en una zona donde suelen aparecer interferencias debidas la presencia de especies orgánicas en aguas naturales, y donde la señal debida al propio oxígeno es mayor.

- * Por otro, a concentraciones del orden o inferiores a 50 pM, el pico no se resuelve tan claramente como el del níquel, por lo que se requiere una eliminación más cuidadosa de las posibles interferencias.

La eliminación de la onda del oxígeno en el caso de la medida de cobalto se ha realizado utilizando dos procedimientos diferentes obteniéndose valores muy similares en ambos casos:

- a. Obteniendo un blanco en las mismas condiciones en que se obtiene el pico, antes de añadir el ligando. En este caso, el blanco contiene, prácticamente las mismas corrientes que el voltamograma que se pretende limpiar, ésto es, corrientes debidas al oxígeno y corrientes de capacitancia, principalmente. Una vez obtenido el blanco se almacena éste en el ordenador y se activa la opción de resta automática de blancos. Posteriormente se adiciona DMG hasta la concentración de $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$ y se repite la medida, en las mismas condiciones usadas para el blanco. Este método es también efectivo a la hora de medir níquel y cobalto simultáneamente, en muestras que han sido previamente purgadas, ya que se pueden eliminar corrientes de capacitancia, que a alta velocidad son las componentes principales de las corrientes de fondo.
- b. Adsorbiendo en las condiciones usuales de medida, con el ligando en la muestra, pero redisolviendo ambos metales previo al inicio del barrido, aplicando un potencial de limpieza más negativo que aquel al cual aparece el pico del cobalto. Se han empleado potenciales de limpieza, que van desde -1.2 V hasta -1.7 V. En muestras con un importante contenido en materia orgánica disuelta, potenciales de limpieza cercanos a -1.2 V permiten obtener blancos más efectivos.

En estos casos, los potenciales de limpieza también eliminan oxígeno de la gota, por lo que el tiempo de quiescencia debe ser más corto, del orden de 3 s. Hay que indicar que durante el tiempo de quiescencia, el oxígeno agotado sobre la gota de mercurio, no se repone por el movimiento de la disolución, incrementándose progresivamente el gradiente de concentración hacia el seno de la disolución. Este sistema suele ser especialmente eficaz cuando existe en la muestra a analizar cualquier material que pueda adsorberse sobre la gota de mercurio produciendo una señal interferente, como especies orgánicas o bien altas concentraciones de níquel.

Efecto del tiempo de quiescencia.

En medidas en presencia de oxígeno, el tiempo de quiescencia tiene importancia a la hora de obtener picos con una línea base adecuada. Una vez finaliza el tiempo de adsorción, se para el agitador disminuyendo la turbulencia de la disolución, y también la cantidad de oxígeno que llega al electrodo de trabajo, por lo que las corrientes que se obtienen son cada vez menores a tiempos de quiescencia más largos, como puede observarse en la Figura 64.

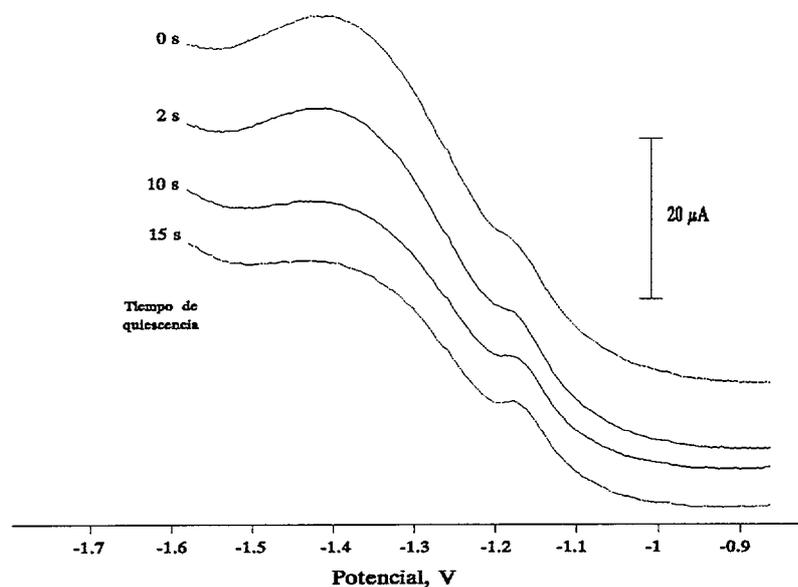


Figura 64. Picos de Ni a diferentes tiempos de quiescencia en presencia de oxígeno.

A tiempos de quiescencia más largos, pueden discriminarse mejor los picos con respecto a la señal del oxígeno, ya que ésta disminuye. La Figura 65 muestra la sustracción entre las diferentes ondas del oxígeno, obtenidas a tiempos de quiescencia diferentes. Se puede observar que a medida que aumenta la diferencia entre los tiempos de quiescencia, las restas de los voltamogramas de las ondas del oxígeno son cada vez mayores, demostrándose de esta manera la relación inversa entre el tiempo de quiescencia y la interferencia del gas. Además, hemos comprobado experimentalmente, que la reproducibilidad de las medidas en presencia de oxígeno mejora con tiempos de quiescencia más largos. Por tanto, hemos adoptado como como mejor compromiso entre la reducción de las corrientes de fondo, el aumento del tiempo requerido para el análisis y la mejora de la reproducibilidad, un tiempo de quiescencia de 10 s.

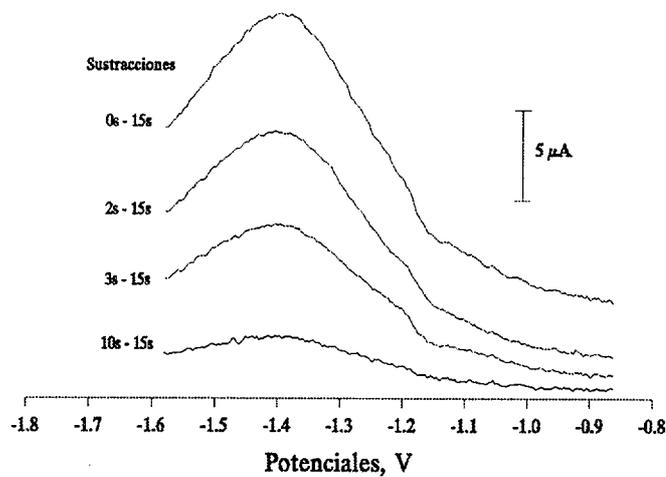


Figura 65. Restas de las ondas del oxígeno a diferentes tiempos de quiescencia.

La eliminación de la segunda onda del oxígeno depende del potencial utilizado en el período de quiescencia y comienza a ser eficaz a partir de -0.9 V, de manera que a -0.6 V el tiempo de quiescencia no afecta significativamente a la onda del oxígeno, como puede observarse en la siguiente gráfica (Figura 66).

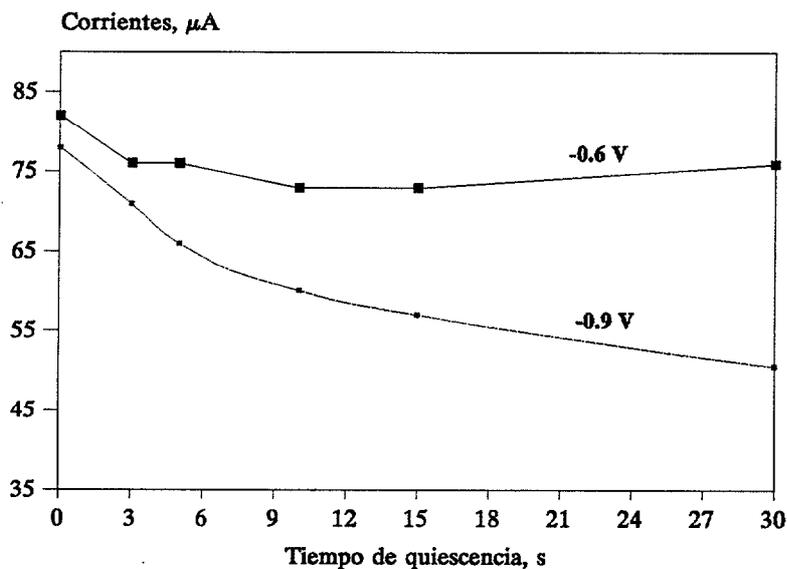


Figura 66. Disminución de las corrientes del oxígeno en función del tiempo y potencial de quiescencia.

En este estudio el tampón utilizado fue el Hepes 0.01 m (pH=7,6), como ligando orgánico la DMG 5×10^{-4} M, y por último NaNO_2 0.05 M, como catalizador de la reducción del cobalto. La concentración de cobalto era de 0.13 nM y la de níquel de 3.7 nM. El incremento de potencial fue 3 mV, la velocidad de barrido de 65 V/s, aplicando barrido de potencial de onda en escalera.

Rectas de calibración, precisión y exactitud en la determinación de cobalto en presencia de oxígeno.

Para comprobar la idoneidad del método se ha estudiado la calidad de las rectas de calibración del cobalto en agua de mar no irradiada, la reproducibilidad de las medidas y su exactitud. En la siguiente gráfica (Figura 67) se observa el aspecto de los picos de ambos metales, en presencia de oxígeno antes de eliminar la señal del oxígeno, para adiciones sucesivas de cobalto. Al restar el blanco se obtienen picos bastante bien definidos y fácilmente medibles, tal como puede verse en la Figura 68.

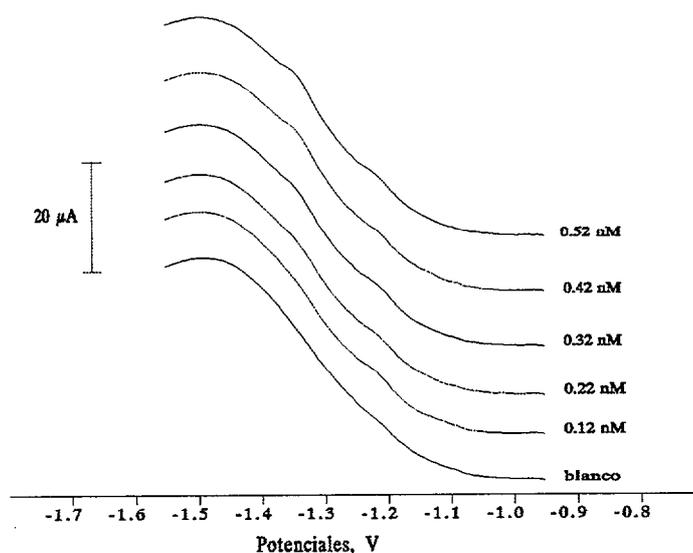


Figura 67. Picos de Ni y Co en presencia de oxígeno, antes de la resta del blanco.

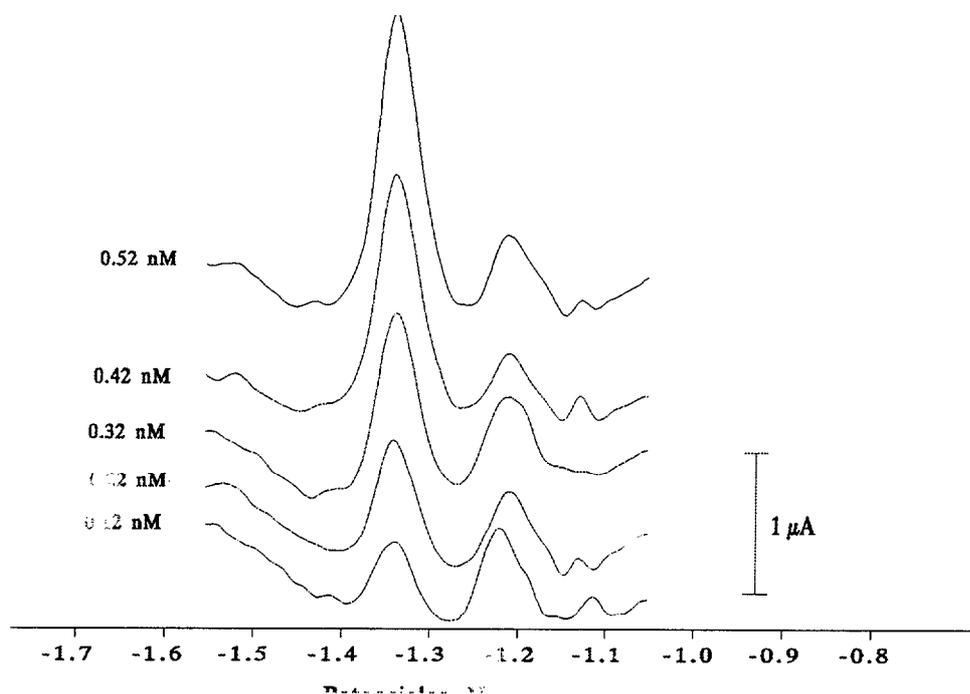


Figura 68. Picos de Ni y Co en presencia de oxígeno después de restar el blanco.

Las condiciones de medida para estos picos fueron las siguientes: [Co]= 120 pM. [Ni]= 1.8 nM. [Hepes]= 0.01 m (pH= 7.6), [NaNO₂]= 0.05 M, [DMG]= 0.001 M. La velocidad de barrido fue de 65 V/s, 3 mV de incremento de potencial, la adsorción se produjo durante 30 s a -0.9 V, el tiempo de quiescencia fue de 10 s al mismo potencial y el de limpieza del níquel de 0.1 s a -1.07 V. El blanco se obtuvo con el mismo procedimiento que los picos, pero aplicando un potencial de limpieza de -1.7 V durante 1 s, y con un período de quiescencia de 4 s.

Las rectas de calibración obtenidas son suficientemente fiables y muestran buenos coeficientes de correlación ($r = 0.99988$, en este caso). La pendiente de la recta, es decir, la sensibilidad fue de $5.03 \mu\text{A/nM}$ (Figura 69).

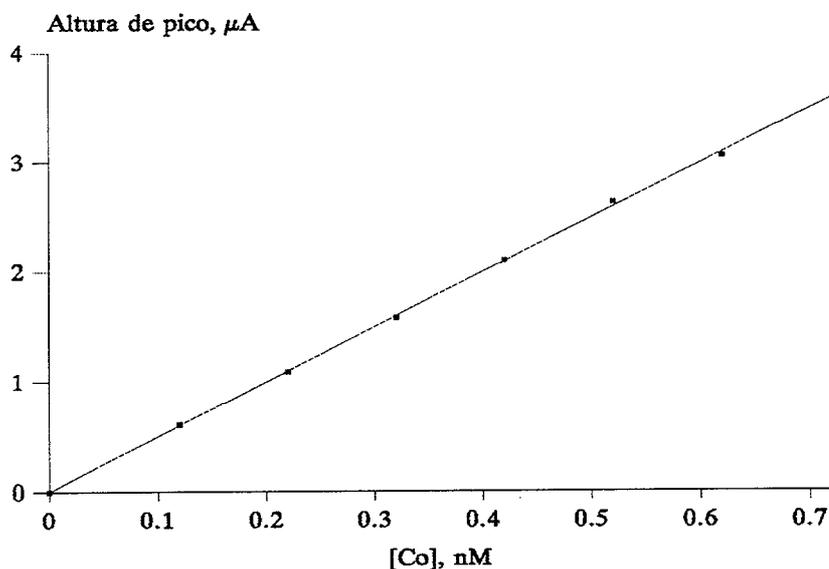


Figura 69. Recta de calibración de cobalto en presencia de oxígeno.

Se ha analizado, al igual que para el níquel, el cobalto presente en agua NASS-4 (Marine Analytical Chemistry Standards Program, del Consejo Nacional de Investigación de Canadá) no purgada. Los valores certificados para esta agua se sitúan entre 0.13 nM y 0.16 nM, obteniéndose un valor de 0.162 nM. Las condiciones de medida fueron las siguientes: tampón de Hepes 0.01 M, NaNO_3 0.1 M, DMG 5×10^{-5} M y compensación máxima (justo antes de la autooscilación). El tiempo de adsorción fue de 30 s a -0.9 V, la limpieza del níquel se realizó durante 0.1 s a -1.09 V y la quiescencia fue de 10 s a -0.9V. El blanco se obtuvo aplicando las mismas condiciones de adsorción pero con un potencial de limpieza -1.7 V, previo al barrido. La quiescencia fue de 5 s a -0.9 V.

Aprovechando las ventajas de la alta velocidad y el aumento de sensibilidad propiciado por los nitritos en el caso del cobalto, se puede rebajar mucho el límite de detección para este metal, empleando tiempos de

adsorción de 30 s. Como queda reflejado en la siguiente tabla (5) se ha obtenido un límite de detección para el cobalto de 6 pM y de 0.7 nM para el níquel considerando el límite de detección como 3 veces la desviación estándar respecto a la media, en las medidas conjuntas de ambos metales en presencia de oxígeno.

Tabla 5. Determinación del límite de detección del método.

	Co	Ni
Concentración media	48 pM	2.55
Desviación estándar	1.97, 4%	0.23, 9.37 %
Límite de detección, 3 d.s.	6 pM	0.72 nM
Replicaciones	n= 11	n= 11

En este estudio se utilizó el barrido de potencial en escalera a una velocidad de 115 V/s, un incremento de potencial de 3 mV y la velocidad del agitador se ajustó a la máxima posible asegurando la estabilidad de la gota. Se utilizaron los siguientes reactivos: Hepes 0.02 M (pH= 7.75), NaNO₂ 0.1 M y DMG 2.5x10⁻⁴ M. El tiempo de adsorción fue de 30s a -0.9 V, seguido de un período de quiescencia de 10 s y de un potencial de limpieza de -1.04 V durante 1 s.

Saturación de electrodo en presencia de oxígeno.

Con el fin de establecer si la saturación del electrodo de trabajo respecto al níquel y el cobalto se altera en presencia de oxígeno, se realizó un estudio a diferentes concentraciones de ambos metales. Como se puede observar en la Figura 70, el valor de concentración de níquel para el cual se pierde la linealidad, alrededor de 50-60 nM, es prácticamente el mismo que

para las muestras previamente purgadas.

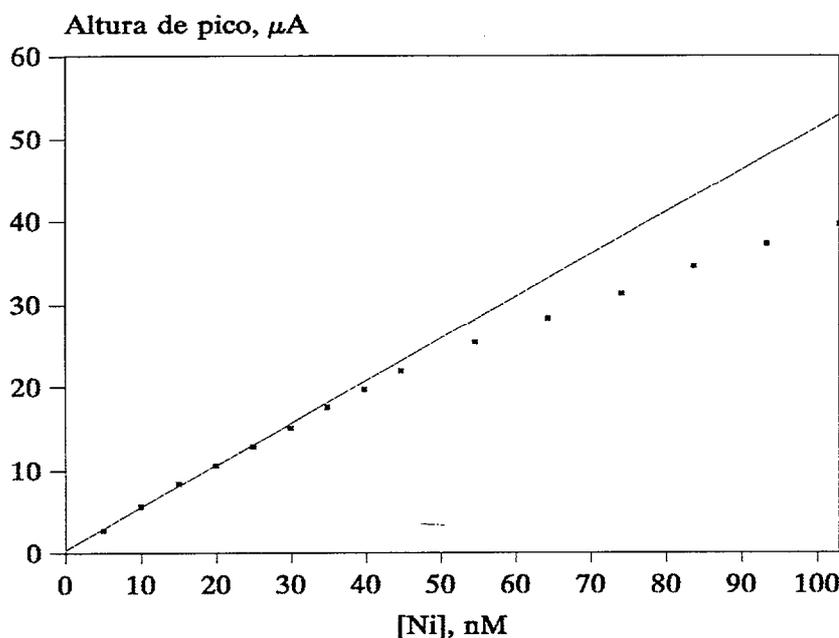


Figura 70. Saturación de electrodo, para el níquel, en presencia de oxígeno.

En el estudio del níquel la adsorción fue de 15 s a -0.9 V, el incremento de potencial fue de 5 mV. Se utilizó agua de mar irradiada, sin tampón a $\text{pH}=7.66$. El ligando orgánico utilizado fue la DMG 5×10^{-4} M. El blanco se obtuvo después de depositar 15 s a -0.9 V, un período de limpieza de 0.2 s a -1.7 V y 1 s a -0.9 V.

Podemos concluir que el oxígeno no introduce problema adicional alguno para el análisis de muestras con alto contenido en metal. En caso de analizar muestras con alto contenido metálico, que excedan las concentraciones de saturación, se recomienda disminuir el tiempo de adsorción. La disminución de la velocidad de barrido reduciría la resolución de los picos respecto a la onda del oxígeno y por tanto la eficiencia de la resta de los blancos, por lo que no es recomendada.

Respecto al cobalto, hemos obtenido concentraciones de saturación de electrodo, del orden de 1.6 nM (Figura 71), ligeramente superiores a las obtenidas para disoluciones purgadas y por lo tanto, también se puede concluir que el oxígeno tampoco será problema para medir muestras con elevadas concentraciones del metal.

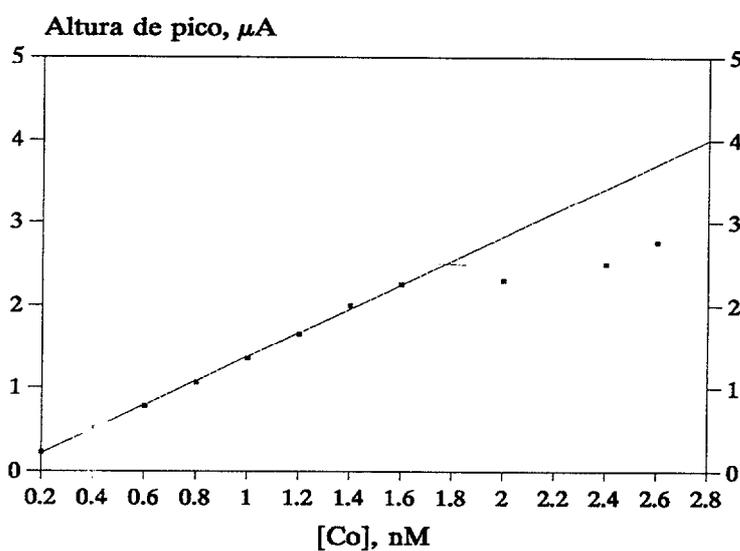


Figura 71. Saturación de electrodo en presencia de oxígeno, para el cobalto.

Este estudio se realizó en agua de mar irradiada, en presencia de Hepes 0.015 M , a $\text{pH}=7.32$ y $\text{DMG } 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. El incremento de potencial fue de 3 mV . La velocidad de barrido fue de 35 V/s . La adsorción fue de 30 s a -0.9 V , con un potencial de limpieza del níquel de -1.08 V y la quiescencia de 10 s a -0.9 V .

ESTUDIOS DE CAMPO

Capítulo 3. Estudios de Campo. Aproximación al ciclo biogeoquímico de níquel y cobalto en agua de mar.

3.1 Introducción.

El primer requisito necesario para el estudio sistemático de estos metales en el océano es la disposición de un método para su determinación, que sea rápido, preciso, y que sea aplicable a bordo de buques oceanográficos. Con el trabajo expuesto en los capítulos precedentes, relativo al desarrollo y puesta a punto de un método, basado en la voltametría de redisolución catódica de alta velocidad, y las ventajas que conlleva con respecto a la voltimetría convencional (pulso diferencial), consideramos cubierto el primero de los objetivos marcados al inicio del trabajo de Tesis.

Por otro lado, la utilización de métodos de muestreo "limpios", libres de contaminación (Brulland y Franks, 1979; Mart, 1982) sería el segundo de los requisitos. Se han de extremar las precauciones en cuanto a la composición del material utilizado para captar la muestra, eliminando en lo posible, todas los componentes metálicos de las botellas oceanográficas, o en su defecto, cubriéndolas con materiales inertes como el telón. Las botellas donde se almacenan las muestras tienen que ser de material inerte (por ejemplo polietileno o teflón) y deben sufrir un estricto proceso de limpieza y tratamiento de su superficie para evitar cualquier proceso de adsorción o liberación de metal a la disolución. A bordo del buque oceanográfico, o ya en el laboratorio, la manipulación de las muestras debe ser mínima, realizarse en el interior de una "habitación limpia" dotada con un sistema de filtración de aire, o en su defecto en una cámara de flujo

laminar. Se trata con ello de evitar que partículas de polvo puedan introducirse en la muestra transportando algún compuesto metálico. Teniendo en cuenta los niveles a los que se encuentran estos metales (pM para el Co), cualquier mínima contaminación de la muestra puede ser significativa. Así Brulland y col. (1979) señalaron que muchos de los resultados obtenidos antes de 1975 debían considerarse con mucha precaución, al estar afectados por la contaminación durante el muestreo y el análisis. Durante el período entre 1965 y 1974, el rango de concentraciones típico aceptado para el níquel era de 1 a 6 g/l. Trabajando independientemente Sclater y col. (1976) y Bender y Gagner (1976) demostraron que las concentraciones dadas anteriormente superaban en un orden de magnitud, aproximadamente, las reales. Todas las interpretaciones del comportamiento biogeoquímico del metal en la columna de agua, basadas en estos datos son pues, erróneas.

Gracias a todas estas consideraciones en el muestreo y manipulación de las muestras, y al desarrollo de técnicas más sensibles ha sido posible, sólo en los últimos años, empezar a entender los procesos que constituyen los ciclos biogeoquímicos en los que los metales participan (Kremling y Hydes, 1988). En este sentido, han sido particularmente importantes los estudios sobre la distribución vertical de los metales en la columna de agua y en las capas superficiales de los océanos. La distribución de algunos de estos elementos parece estar controlada por uno o más de los procesos biogeoquímicos que se dan en el medio natural. Su eliminación y regeneración se consideran determinadas, no sólo por su comportamiento químico sino también por las características de la fase sólida que los transporta. Los tejidos orgánicos, y los elementos asociados: carbono, nitrógeno y fósforo, son fijados por el fitoplancton en la superficie de los océanos y regenerados (predominantemente en la termoclina estacional) por

procesos oxidativos. Otros compuestos biogénicos, como el carbonato de calcio, son regenerados a mayor profundidad. Los metales traza pueden resultar involucrados en diferentes grados en estos grandes ciclos, bien de forma activa, como micronutrientes o formando parte de esqueletos, o de forma pasiva, adsorbidos sobre superficies de partículas o coprecipitados en diversas fases sólidas (Bruland, 1980).

Níquel y cobalto en los océanos del Mundo.

Sclater y col. (1976) determinaron las primeras concentraciones aceptables de níquel en agua de mar, así como la primera distribución oceanográficamente consistente, en los océanos Atlántico y Pacífico. La forma de los perfiles del Pacífico indica que el elemento es regenerado, tanto en aguas someras (menos de 800 m) al igual que los fosfatos, como a grandes profundidades, de manera similar a los silicatos. Sin embargo, en el caso de las distribuciones oceánicas de cobalto, la información es bastante más escasa. Se relaciona la distribución de este metal con la del manganeso, caracterizada por un enriquecimiento superficial y eliminación en profundidad (Knauer y col., 1982)

Níquel y cobalto en el Mediterráneo.

Ngoc y Whitehead (1986), determinaron la distribución de níquel y cobalto en dos estaciones (E-R2 42°02N-05°05E y GY-W 40°00N-06°30E) situadas al oeste de Córcega y Cerdeña (Figura 72). En la estación E-R2 el cobalto presenta las mayores concentraciones (0.2 nM) en superficie, disminuyendo hasta casi la mitad a unos 700 m, y de forma más suave pero constante hasta unos 51 pM a unos 2000 m. En esta estación la salinidad varía poco en profundidad, a pesar de encontrarse cerca de la

desembocadura del Ródano, por lo que la variación de las concentraciones de cobalto ha de responder a otros fenómenos. El níquel, sin embargo, presenta las mayores concentraciones (4.3 nM) en superficie, disminuye su concentración hasta 1.7 nM a 700 m, y vuelve a aumentar en profundidad (2000 m) hasta valores similares a los obtenidos en superficie.

En la estación GY-W la distribución vertical del cobalto y de la salinidad difiere de la observada en la estación E-R2. Los valores superficiales del cobalto también son mayores que en profundidad, pero se presenta un máximo, si bien no muy acusado a unos 200 m, a partir del cual la concentración del cobalto disminuye con la profundidad. El perfil de la salinidad también presenta un brusco aumento justo por debajo del máximo del cobalto, por lo que podría darse la interacción del elemento con la

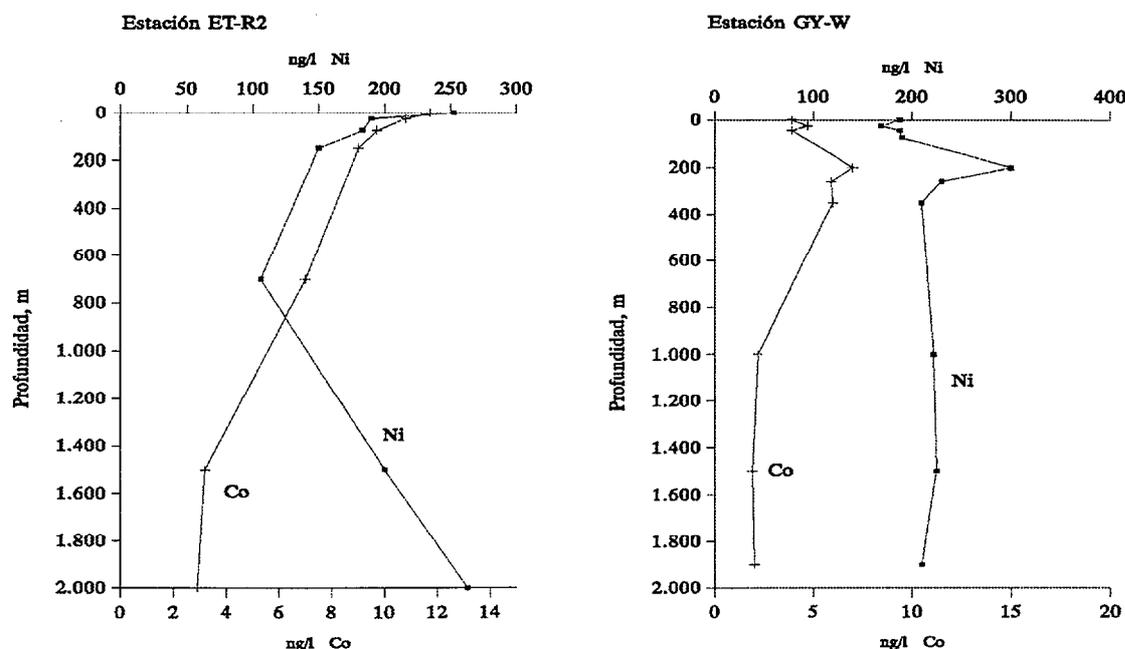


Figura 72. Distribuciones de Ni y Co en las estaciones ET-R2 y GY-W, en el Mediterráneo.

materia en suspensión, acumulada en esta zona. El níquel presenta también un máximo de 5 nM a 200 m, siendo bastante constante su distribución a partir de esta profundidad, al igual que la distribución de salinidad.

Las distribuciones verticales de níquel no concuerdan exactamente con las observadas por Brulland (1980), Brulland y col. (1979) y Boyle y Husted (1983), en el Pacífico, ya que en estos últimos el metal presenta mínimos superficiales, incrementándose la concentración en profundidad, respondiendo a las pautas establecidas para una distribución tipo nutriente. Por último, indican que uno de los factores que puede afectar los resultados en el Mediterráneo es la entrada de material eólico de origen sahariano, que puede transportar importantes cantidades de metales traza.

Ngoc y col. (1989) estudiaron la distribución de níquel y cobalto disueltos en aguas de río, de mar e intersticiales cerca de Mónaco. Esta zona es geológicamente muy rica en limos, por lo que los resultados pueden no ser extrapolables a otros lugares. A partir de ellos, los autores sugieren que ambos metales se desorben del material particulado en suspensión transportado por el río, a medida que aumenta la salinidad. Sin embargo, los porcentajes de metal desorbido no llegan al 1%. Con respecto a la variación anual de la concentración de estos níquel y cobalto en aguas superficiales, se observa que las concentraciones más altas aparecen en mayo, con un máximo relativo de unos 100 pM de cobalto y 3.7 nM de níquel, aproximadamente, y en agosto con un máximo absoluto de unos 130 pM y 3.9 nM. Los valores más bajos de las concentraciones se encuentran en los meses de invierno.

Otra consecuencia de este estudio es que los valores en las aguas costeras no son significativamente mayores que los encontrados en mar abierto, lejos de la costa, a diferencia de lo que se podría esperar. En

general, las concentraciones de cobalto encontradas son bastante bajas, por lo que se considera que no existe contaminación ni en el medio, ni en las muestras.

Níquel y cobalto en el Océano Pacífico.

Knauer y col. (1982) y Martin (1985) estudiaron la distribución del cobalto en el Nordeste del Pacífico. Indican que el comportamiento del cobalto en estas aguas es muy similar al encontrado para el Mn, es decir: *enriquecimiento superficial y eliminación en profundidad*. La similitud entre los perfiles de ambos elementos implica semejanzas en sus ciclos biogeoquímicos. Las mayores concentraciones de cobalto en superficie (del orden de 0.1 nM) son atribuidas a entradas procedentes del continente, tal como sugiere la clara correspondencia inversa que muestran la distribución del metal y la salinidad, respecto a la profundidad. Las concentraciones en superficie decrecen desde las aguas costeras (60-120 pmol kg⁻¹) hacia mar adentro, con concentraciones del orden de 20 pmol kg⁻¹. Los valores oceánicos muestran un máximo de cobalto, a profundidades intermedias, asociado con una capa de mínimo contenido de oxígeno. Al igual que para el Mn, a este máximo contribuyen tanto la advección lateral como la liberación de cobalto de la partículas que se hunden en la columna de agua. Por tanto, parece que el cobalto se comporta de manera similar al Mn, dado que los valores de ambos aumentan en aguas superficiales cercanas a los continentes, debido a entradas fluviales (Knauer y col. 1982) y que además, son removilizados en ambientes con mínimos pronunciados de oxígeno.

Bruland (1983) encontró un máximo somero, con una concentración de 100 pmol kg⁻¹, en un perfil de la Corriente de California. También, Jickells (1986) encontró un máximo superficial en el Atlántico.

Johnson y col. (1988) estudiaron el comportamiento del cobalto en aguas del sur de la Bahía de California, en Santa Mónica, cerca de Los Angeles. Dicha bahía se caracteriza por ser deficiente en oxígeno: disminuye desde superficie, donde presenta unas concentraciones de $260 \mu\text{M}$, hasta prácticamente nada a 850 m. La distribución de cobalto, a su vez, muestra un pequeño máximo subsuperficial de unos 110 pM a 35 m., disminuyendo rápidamente hasta 30 pM entre los 200 y 600 m. Esta disminución se atribuye a la *adsorción sobre material particulado*. A mayores profundidades, la concentración de cobalto vuelve a aumentar, donde la concentración de oxígeno llega al mínimo. Este comportamiento se asocia a un importante flujo del metal desde los sedimentos anóxicos que se encuentran a unos 900 m. En dichos sedimentos debe darse la disolución de la fase transportadora del cobalto, la cual debe ser fácilmente reducible, y que podría estar constituida por partículas de óxido de Mn, dadas las similitudes entre los perfiles de ambos metales. Por tanto, las aguas anóxicas o subóxicas de la bahía se convertiría en una trampa de cobalto, ya que aunque se establece un flujo del elemento desde dichos sedimentos hacia la columna de agua, este metal es eliminado por adsorción sobre las partículas de óxido de Mn y llevado al fondo de nuevo.

Bruland (1980) estudió las distribuciones oceanográficas del cadmio, cinc, níquel y cobre en el Pacífico Norte. La concentración media de níquel en aguas superficiales fue de 2.1 nmol/kg , aumentando en profundidad hasta alcanzar los 11 nmol/kg . La mejor correlación con los demás parámetros oceanográficos se obtiene con una combinación de fosfatos y silicatos. Según estos datos se evidencia la *eliminación en superficie y regeneración en profundidad*, de manera que el perfil vertical del metal se asemeja al del los fosfatos en los primeros 800 m de la columna de agua, y al de los silicatos a mayores profundidades, por lo que se deduce que el metal sufre

regeneración subsuperficial (como materia orgánica) y profunda (como el carbonato de calcio). Por tanto, Bruland propone la siguiente regresión múltiple para el níquel en función de fosfatos y silicatos:

$$[\text{Ni}] = (0.95 \pm 0.08)[\text{P}] + (0.033 \pm 0.001)[\text{Si}] + 2.74, (\pm 1 \text{ d.s.}; r = 0.995)$$

Boyle y col. (1981) obtuvieron para el níquel, en el Pacífico Norte, una clara correlación con los nutrientes. El valor más bajo de níquel es 2 nmol/kg y muestra una buena correlación (inversa) con la temperatura superficial y los fosfatos.

Níquel y cobalto en el Mar de los Sargazos.

Jickells y Burton (1988), encontraron que las concentraciones de cobalto eran similares a las encontradas por otros autores en el Pacífico, pero mostrando un comportamiento algo diferente. Los niveles de este metal en aguas del Mar de los Sargazos se encontraban próximas al límite de detección de la técnica empleada, que era de 15 pM.

En superficie la concentración del metal variaba entre 18 y 44 pM, disminuyendo rápidamente en profundidad, llegando a valores del orden de 20 a 15 pM ó menos, entre los 200 y 600 m. Vuelve a aumentar ligeramente hasta 30 y 43 pM a unos 2000 m. Según los autores estos altos niveles de cobalto en superficie pueden deberse a *entradas atmosféricas*, seguidos de una rápida eliminación por adsorción sobre partículas, de modo semejante a lo que ocurre con el manganeso.

Con respecto al níquel, se observa un comportamiento similar al

obtenido por otros autores en el norte del Atlántico: bajas concentraciones en superficie, que aumentan, junto con los nutrientes, en la termoclina. La fuerte correlación observada en el Pacífico, entre el metal y los fosfatos en aguas someras, y entre los silicatos en profundidad, no está tan clara en esta zona. Según Yeats y Campbell (1983) ésto no es extraño, dado lo pronunciado de los gradientes verticales de los silicatos, obtenidos en el Pacífico.

Níquel y cobalto en el Mar Negro y el fiordo Framvaren, Noruega.

La característica común de estos dos medios es la existencia de aguas sulfhídricas, debido a la entrada de importantes cantidades de materia orgánica en comparación con la velocidad de reposición del oxígeno. En este trabajo, Haraldsson y Westerlund (1988) estudiaron el comportamiento de varios metales entre los que se encuentran: Fe, Mn, Ni, Cd, Co, Zn y Pb. Al aumentar la profundidad y cambiar las condiciones redox del agua de oxidantes, con presencia de oxígeno disuelto, a reductoras con presencia de sulfhídrico y sulfuros, algunos metales que cambian su estado de oxidación (como es el caso del hierro, cobalto y manganeso) presentan un máximo acusado. En el caso del Mar Negro, el cobalto presenta concentraciones del orden de 0.12 nM en los primeros 180 m, alcanzando valores de 4 nM en la zona de transición, entre los 200 y 400 m, para volver posteriormente a niveles del orden de 0.18 nM como media hasta los 1800 m. El níquel parece no verse afectado por dichas condiciones.

Cuando se comparan los datos obtenidos con trampas de sedimentos con los entradas de metales por los ríos, se observa que el fiordo actúa como una efectiva trampa para la mayoría de los metales, con la excepción del aluminio y el manganeso.

Níquel y cobalto en el Atlántico.

Kremling (1985) obtuvo los valores más bajos de níquel en las aguas tropicales centrales (entre 10°N y 10°S) con concentraciones inferiores a 1 nmol/kg, mientras que los valores más altos se daban a latitudes mayores. La correlación con los fosfatos es baja ($r = 0.34$).

Kremling y Hydes (1988) realizaron un estudio sobre la distribución de varios elementos metálicos alrededor de las Islas Británicas, en Julio de 1984. En general, todos los metales estudiados mostraban un comportamiento muy similar, con valores altos en aguas costeras, del orden de 0.6 nmol/kg (Co) y 19 nmol/kg (Ni) en la "bahía alemana", y 10 nmol/kg (Ni) y 0.3 nmol/kg (Co) y en las costas francesas, coincidiendo con bajas salinidades. En zonas intermedias (Mar del Norte central, costa escocesa, Mar Irlandés y Canal de la Mancha) el cobalto se encuentra en niveles inferiores, del orden de 0.15 nmol/kg y el níquel alrededor de 6 nmol/kg. Los niveles más bajos se encontraron en las aguas superficiales de alta salinidad del noroeste de Escocia. Esto demuestra que dicho exceso de cobalto en las aguas costeras superficiales es el resultado de *entradas desde el continente*. Además, según los autores de este trabajo, también aquí, hay importantes evidencias de las similitudes geoquímicas entre el cobalto y el manganeso: se ha aceptado que el óxido de manganeso se reduce en los sedimentos marinos anóxicos, después de que se hayan agotado el oxígeno y los nitratos. La profundidad a la que se dan estas reacciones depende del contenido en materia orgánica y de la descomposición bacteriana de ésta, que es la fuerza motriz del proceso. Varios autores (Boyle y col., 1981; Bruland y Franks, 1983) han señalado estos procesos, junto con la resuspensión de sedimentos ricos en manganeso como las causas de los incrementos en Cd, Cu, Ni y Mn, encontrados en aguas del talud continental. Otra evidencia de la similitud

entre los ciclos biogeoquímicos de ambos metales es la relación molar entre ambos, encontrada en este estudio que es: $Mn/Co = 74 \pm 37$, que cae dentro del mismo rango en el que se encuentran ambos elementos en la corteza terrestre ($Mn = 17.3$, $Co = 0.42 \mu\text{mol g}^{-1}$; Taylor, 1964).

Kremling y Pohl (1989), realizaron un estudio sobre la variabilidad espacial y estacional de varios metales (Cd, Cu y Ni), en aguas superficiales del noroeste del Atlántico. Observaron que el níquel no mostraba una variabilidad notable en el océano abierto, obteniendo una concentración media de $2.35 \pm 0.25 \text{ nmol/kg}$. Sin embargo, todos los metales estudiados mostraban un importante aumento en las zonas próximas a costa, con factores de enriquecimiento entre 3 y 5, con respecto a océano abierto. Además, no se observa una covarianza significativa entre Ni (y Cu) y los nutrientes, no se da una variabilidad espacial importante de estos dos metales en mar abierto y no hay diferencias importantes entre los valores de verano e invierno. Estos datos indican que los procesos biológicos no tienen gran importancia en la época del estudio, y que los ríos del oeste europeo originan fuertes entradas de los metales estudiados.

Danielsson y col. (1985) obtuvieron 2 estaciones en las que no se observaba ninguna disminución superficial de níquel. Según los autores, esto se debe a la poca edad de las aguas profundas y a que el muestreo se realizó antes del inicio del período productivo primaveral. En otras estaciones, sin embargo, se observa una clara disminución de los niveles de superficie del metal. Obtienen una buena correlación entre níquel y fosfatos. En aguas profundas los niveles de níquel (y Cd, Cu y Zn) aumentan con la edad de la masa de agua.

Hydes (1986) no encontró evidencia alguna del efecto de la actividad

hidrotermal sobre la distribución de níquel (y Si, Cd, Cu y O) en la Cordillera Central Atlántica.

Níquel en el Océano Indico.

El Mar de Arabia se caracteriza por un fuerte afloramiento estacional (abril-septiembre) originado por los Monzones, que produce una importante producción primaria. En aguas intermedias, la intensa remineralización genera un mínimo de oxígeno disuelto. Saager y col. (1992) encontraron un comportamiento del níquel en el Océano Indico muy similar al que presentaba en el Océano Pacífico: concentraciones superficiales del orden de 2 nM, aumento en los primeros cientos de metros hasta 4-5 nM a 500 m y aumento gradual hasta el fondo con niveles entre 10 y 12 nM. No obtuvieron correlación alguna con los fosfatos, pero sí con los silicatos ($r=0.925$).

Por último, presentamos un resumen de las concentraciones de ambos metales en diferentes regiones oceánicas, complementado a partir de Ngoc y Whitehead (1986).

Tabla 6. Concentraciones de níquel y cobalto, en diferentes zonas oceánicas.

Autores	Océano	Concentración
Sclater y col. (1976)	Pacífico	Ni 3-12 nM
Danielsson y Westerlund (1983)	Indico	Ni 5.1-9.37 nM
Knauer y col. (1982)	Pacífico N.E	Co 58-156 pM
Brugmann y col. (1983)	Mar de Noruega	Ni 2.55-3.4 nM
Mart y col. (1983)	Artico	Ni 1.35-2.2 nM
Bruland y Franks (1983)	Atlántico N.O.	Ni 2.1-6.3 nM

Bruland (1983)	Corriente de California	Co 35-100	pM
Yeats y Campbell (1983)	Atlántico N.O.	Ni (media) 4.29	nM
Bruland y Franks (1983)	Pacífico N.	Ni 2.55-11.2	nM
Boyle y Husted (1983)	Pacífico E .	Ni 2-11.2	nM
Boyle y Husted (1983)	Mar de Bering	Ni 6.1-11.2	nM
Boyle y Husted (1983)	Corriente Circunpolar	Ni 4.6-8.17	nM
Spicak y col. (1983)	Mediterráneo	Ni 4.26	nM
Jickells y Knap (1984)	Costa de las Bermudas	Ni 2.7	nM
Jones y Murray (1984)	Pacífico N.E.	Ni (media) 4.56	nM
Boyle y col. (1984)	Mediterráneo	Ni 2.15-4.9	nM
Kremling (1985)	Atlántico	Ni 3.3	nM
Ngoc y Whitehead (1986)	Mediterráneo	Ni 1.7-5	nM
		Co 34-200	pM
Johnson y col. (1988)	Costa de California	Co 30-110	pM
Jickells y Burton (1988)	Mar de los Sargazos	Co 15-44	pM
		Ni 2-5	nM
Kremling y Pohl (1989)	Atlántico	Ni 2.35	nM
Saager y col. (1992)	Indico	Ni 2-12	nM

3.2 Características oceanográficas de la Cuenca Canaria.

En las cuencas oceánicas subtropicales (10°N-40°N) se genera un sistema de corrientes superficiales; estrechamente relacionado con el régimen de vientos dominante, que circula en sentido horario y origina lo que se conoce como giros oceánicos subtropicales. En los límites occidentales las corrientes se dirigen hacia el norte, comprimiéndose contra los bordes de la cuenca. En los límites orientales se dirigen hacia el Sur, hacia el Ecuador, siendo más lentas e indefinidas que en el lado opuesto. La

circulación en la zona de la termoclina principal del Atlántico Norte Subtropical, en los 800 primeros metros, sigue esta pauta general (Olbers y col., 1985). El sistema de corrientes en el margen oriental del Atlántico Norte subtropical viene definido, básicamente, por la Corriente de Azores, la Corriente de Canarias y la Corriente Norecuatorial. La Corriente de Canarias aparece como una extensión de la Corriente de Azores que gira hacia el Sur al Este de la Isla de Madeira, transportando agua hacia el Ecuador a lo largo de la costa africana (Stramma, 1984). Está restringida a los primeros 200 m superficiales, llevando Agua NorAtlántica Central (Fiekas y col., 1992) y está muy influenciada por la variabilidad estacional de los Alisios y el afloramiento del Noroeste de Africa (Krauss y Wübbler, 1982). La dirección del flujo medio de la Corriente de Canarias es del Noroeste y presenta una gran variabilidad temporal, encontrándose en la bibliografía una amplia gama de valores en cuanto a la velocidad media de dicha corriente. Velocidades de 0.2 ms^{-1} pueden considerarse como aceptables (Sangrá, 1995). Fedosev (1970) observó además, una aceleración de la Corriente al atravesar el Archipiélago. La Figura 73 se representa la situación del Giro en invierno y en verano, según Stramma y Siedler, 1988.

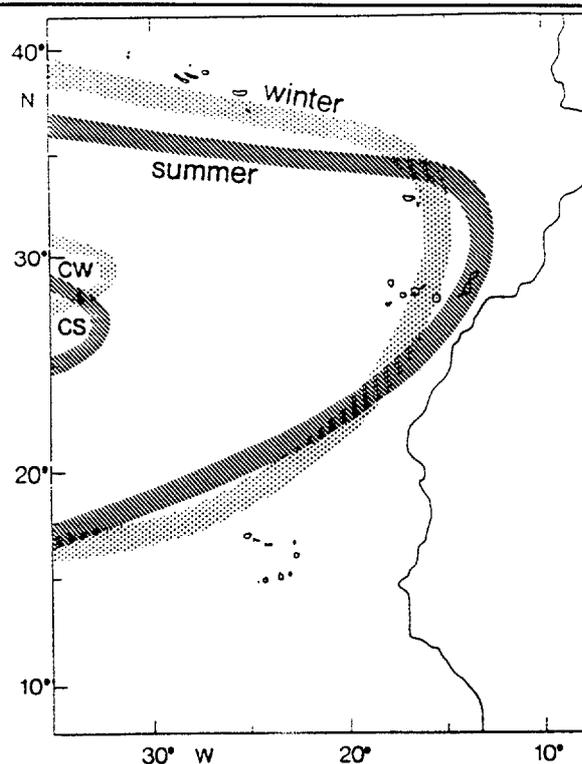


Figura 73. Representación del Giro Subtropical en verano e invierno, en los 200 m superficiales.

De los diferentes procesos que tienen lugar en el océano, algunos de los más importantes son los que se desarrollan en las escalas espaciales del orden de la centena de kilómetros y escalas temporales de uno a tres meses, los cuales denominaremos los *procesos a mesoescala*. La existencia de este tipo de fenómenos en la Cuenca Canaria afectará de forma directa la distribución y comportamiento de las especies químicas en disolución. De esta manera, la distribución de dichas especies dependerá, no sólo de su naturaleza química, sino también de los procesos físicos y biológicos en los que participen.

Las estructuras a mesoescala más importantes, que caracterizan la Cuenca Canaria son:

1. **Vórtices o remolinos de agua de origen mediterráneo (MEDDIES)**, de

30-50 Km de radio, unos 1000 metros de amplitud, con períodos de vida de 1 a 2 años, que pueden influenciar tanto la circulación termoclina como la profunda (Armi y Zenk, 1984; Armi y col., 1989; Richardson y col., 1989, 1991).

2. **Filamentos** provenientes del afloramiento sahariano, que pueden penetrar hasta unos 300 Km en el océano abierto pudiendo alterar la estructura de la Corriente de Canarias. La evolución de dichos filamentos puede seguirse mediante sensores remotos (Hernández-Guerra, 1990; Van Camp y col., 1991), registrando las variaciones de la temperatura superficial y de la concentración de pigmentos fitoplanctónicos, de las masas de agua.

3. **Remolinos ciclónicos** de afloramiento de aguas frías y **anticiclónicos** de hundimiento, localizados al sur de la Isla de Gran Canaria, y otras del Archipiélago. La generación de estos remolinos es debida a la perturbación que produce la presencia de las Islas sobre la Corriente de Canarias. Los remolinos ciclónicos hacen que las isothermas se curven en el centro de la estructura hacia la superficie produciendo la consecuente aparición de un núcleo de agua más fría en su centro. Los remolinos anticiclónicos producir en el efecto inverso. El radio de los remolinos es similar al de la Isla de Gran Canaria (26 Km), suelen ocupar una gran parte de la termoclina principal y lo que es más importante su extensión vertical se extiende desde 0 y 200 metros de profundidad, donde se da la mayor parte del transporte de la Corriente de Canarias (Stramma, 1984; Stramma y Siedler, 1988; Feikas y col., 1992). Estos fenómenos son relativamente frecuentes al sur de la Isla de Gran Canaria (Müller y col., 1990; Sangrá, 1995) y perturban fuertemente la estructura de la capa de mezcla.

4. **Estelas de aguas cálidas** adheridas al suroeste de Gran Canaria y de otras islas del Archipiélago (Aristegui y col., 1994). Debido a que a sotavento de las islas el viento es más cálido, seco y de menor intensidad, se produce un sobrecalentamiento de la superficie de océano dando lugar a estas estructuras en forma de filamentos de aguas relativamente más cálidas (Sangrá, 1995). Son estructuras bastante someras que afectan sólo a la capa de mezcla.
5. Formación de una **termoclina estacional**, formada a medida que avanza el verano y que en Mayo, puede encontrarse entre los 25 y 50 metros de profundidad.
6. Presencia de **Agua Modal Subtropical**, originada en el area comprendida entre Madeira y Canarias. Constituye un agua tipo que se forma en superficie y que al hundirse durante el invierno, puede se localizada debajo de la temoclina estacional (McCartney, 1982).

Para poder entender la distribución vertical de las diferentes especies químicas en el océano, es necesario conocer cuáles son las principales masas de agua de la zona en estudio. Las fluctuaciones en las concentraciones de dichas especies deben estar relacionadas, de alguna forma con el origen y formación de las masas de agua, así como con el tiempo de tránsito hasta alcanzar una localización determinada.

Aguas Superficiales ó Centrales.

La *capa de mezcla*, es la capa que está en contacto directo con la atmósfera, por lo que presenta gran variabilidad. Suele llegar a una profundidad de unos 150 m, en invierno (Febrero-Marzo), y a medida que

avanza el verano se forma una termoclina estacional de unos 50 m de profundidad, fácilmente detectable en Diciembre por la distribución vertical de la temperatura y salinidad.

Por debajo de la termoclina se encuentran una serie de masas de agua, que ocupan aproximadamente los 1000 m primeros de la columna de agua. Con respecto a la temperatura sufren pocos cambios estacionales, siendo altas a bajas latitudes y disminuyendo a latitudes mayores. El máximo de salinidad se produce a 20°N (37.3 ‰) y disminuye al aumentar la latitud (34 ‰). Cabe destacar:

Agua del Noratlántico Central (NACW). Discurre hacia el sur entre 150-550 metros de profundidad. Presenta un mínimo de oxígeno a unos 400 m de profundidad.

Agua del Suratlántico Central (SACW). Atraviesa el Ecuador desde el Atlántico Sur hacia el nordeste, extendiéndose hasta una zona comprendida entre los 20 y 50°N. También presenta un mínimo de oxígeno a unos 200 m de profundidad. Esta masa de agua, que no suele llegar a Canarias, y la del Noratlántico Central están separadas por el Límite de aguas centrales (Central Water Boundary, *CWB*).

Aguas Intermedias.

Agua Mediterránea (MW). En los diagrama T-S puede distinguirse por un máximo de salinidad ($S > 36.2$ ‰) en torno a 10°C. Dicho máximo está bien marcado en la Cuenca Este del Atlántico Norte y se va perdiendo por mezcla con las aguas adyacentes a lo largo del tránsito. Fluye entre 1000-1500 m en direcciones norte, oeste y sur, y puede llegar a tener una

amplitud de 1000 m. En las estaciones profundas realizadas en la Campaña Poseidón puede detectarse claramente la presencia de esta agua por el aumento de la salinidad a la profundidad indicada.

Agua Intermedia Antártica (AAIW). Se muestra como una lengua de muy baja temperatura y salinidad que puede detectarse hasta 25°N, en el borde Sur del giro Subtropical, fluyendo hacia el Este, entre 700 y 1200 m. En los diagramas T-S se caracteriza por un mínimo de salinidad de 34‰ a 2°C. Presenta, además un mínimo en la concentración de oxígeno.

Agua Intermedia Artica (AIW). Se pueden distinguir dos áreas de formación, una al norte de Islandia y otra al sur de Groenlandia y Spitsbergen. Las aguas superiores del norte de Islandia tienen una conexión hidrográfica en la Costa Europea (Mar de Irlanda, Mar del Norte, Mar Báltico y la costa de Noruega). El tránsito de las aguas costeras europeas hasta el norte de Islandia es rápido, inferior a décadas.

Aguas Profundas y de Fondo

Agua del Mar del Labrador (LSW). Aparece como una intrusión de agua fría de baja salinidad, entre 1700 y 1800 metros, identificada por Käse y col. (1986) y puede alcanzar latitudes próximas a 35 ó 40°N.

Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). Aparece a una profundidad entre 2000-3000 m. Posee una salinidad mayor que las AAIW y AABW entre las que fluye. Se origina a partir de la AIW formada en invierno al norte de Islandia. Puede ser detectada por un aumento en la concentración de silicatos y oxígeno.

Agua de Fondo Antártica (AABW). Tiene muy baja temperatura y salinidad (34.7‰) y puede detectarse hasta 45°N. Fluye hacia el norte por debajo de 3000 m y presenta concentraciones de sílice ligeramente superiores a la NADW.

3.3 Campañas oceanográficas realizadas.

Al objeto de establecer las pautas de las distribuciones de níquel y cobalto en las aguas próximas al Archipiélago Canario se realizaron diversas campañas oceanográficas. Dos de ellas durante los meses de Junio de 1990 (EMIAC 9006, ver Figura 74) y Marzo de 1991 (EMIAC, 9103, ver Figura 75) a bordo del buque oceanográfico García del Cid del CSIC, alrededor de la Isla de Gran Canaria.

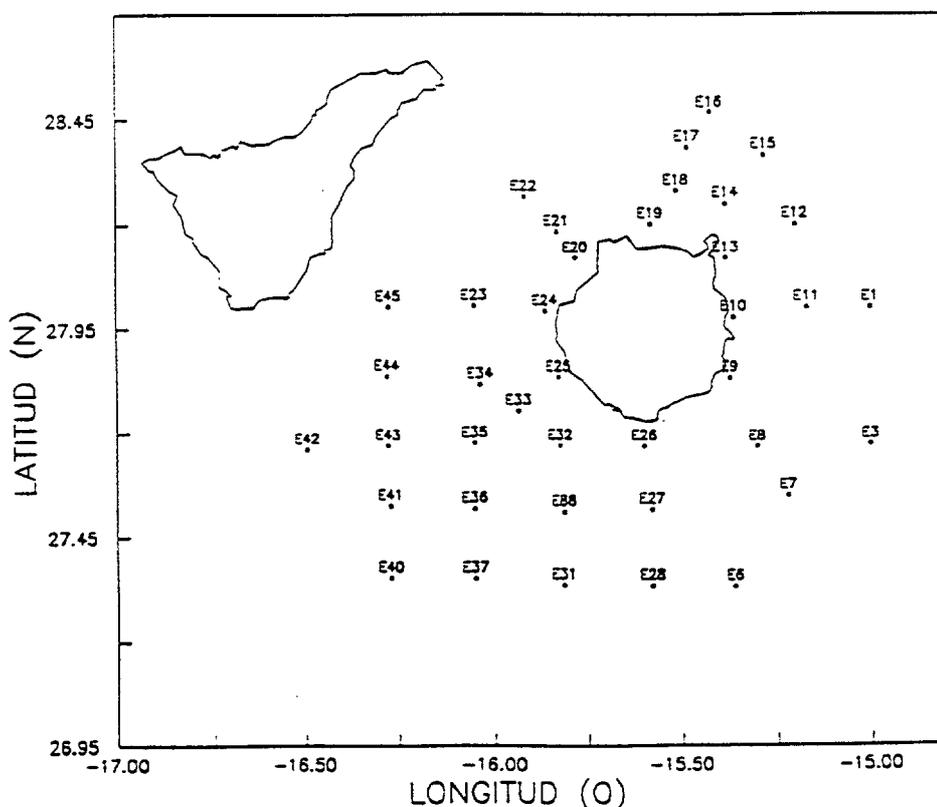


Figura 74. Estaciones de la campaña EMIAC 9006.

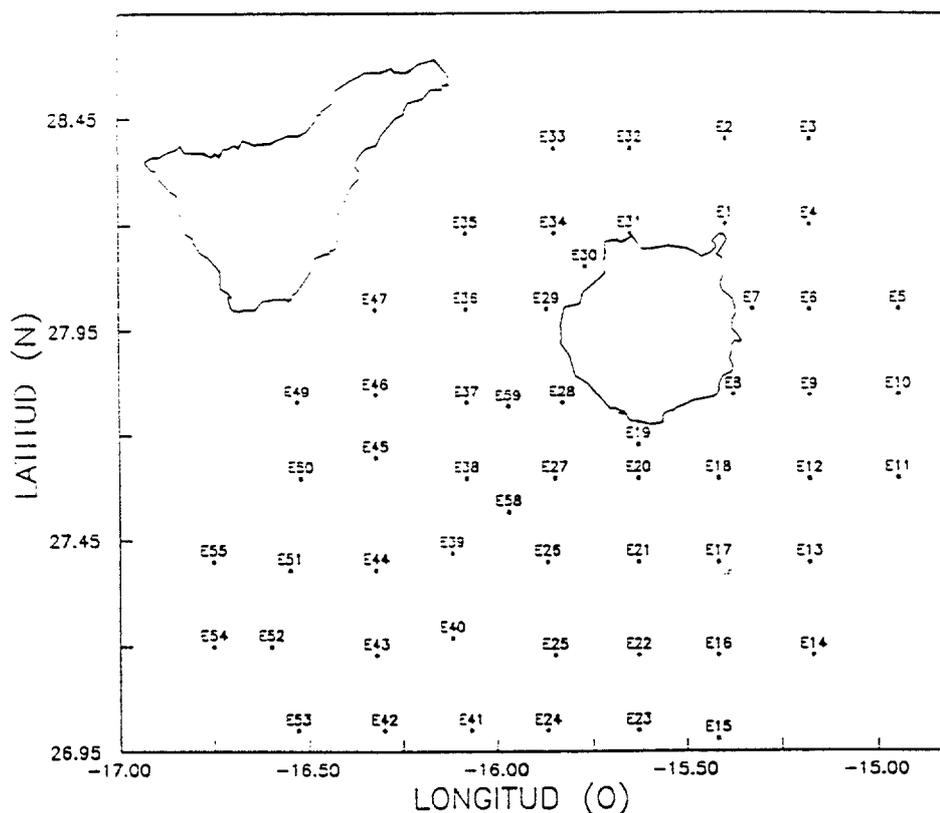


Figura 75. Estaciones de la campaña EMIAC 9103.

Se emplearon botellas Niskin de 6 litros, sujetas a un cable de acero inoxidable, y se realizaron perfiles discretos en la zona fótica (hasta 150 m) y algunos perfiles profundos. La utilización de botellas Niskin, en las que se han eliminado las partes metálicas, o en su defecto forrado con teflón, no mostraron problemas apreciables de contaminación para los dos metales en estudio.

En la campaña Poseidón (Figura 76) se utilizaron botellas Niskin, sujetas a una roseta de acero inoxidable. Desde el buque, mediante un sistema electrónico, se cierran las botellas a la profundidad deseada. Las muestras eran congeladas directamente, una vez tomadas. Se mantuvieron a -20°C . En las tres campañas, las muestras fueron almacenadas en botellas de 0.5 l ó 250 ml de polietileno y congeladas inmediatamente después de su recogida hasta la llegada al laboratorio. Todos los recipientes empleados

eran de polietileno y fueron sometidos a limpieza previa: un primer lavado con jabón Deacon al 2% durante 24 horas, seguido de un lavado con agua destilada. Posteriormente se mantuvieron en baño de HCl 0.1 M durante otras 24 horas, al que siguió un lavado final con agua bidestilada Milli-Q. Para las botellas Niskin se siguió un procedimiento similar.

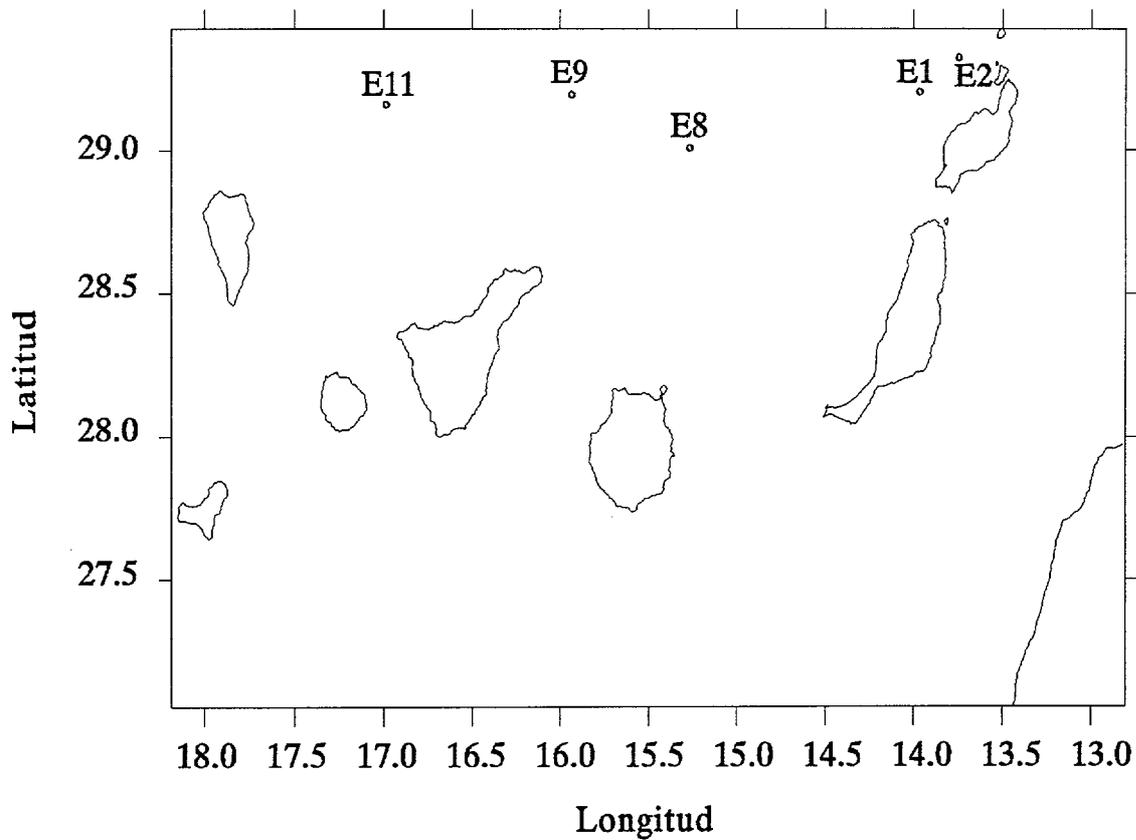


Figura 76. Estaciones de la campaña Poseidón.

3.4 Muestreo y errores en la determinación.

La interpretación de los datos analíticos precisa de una serie de criterios de calidad que permitan fijar los límites de la misma. La

determinación de las posibles fuentes de contaminación, la reproducibilidad y los límites de detección, entre otros, establecen la bondad del dato analítico para su interpretación posterior.

El análisis de metales pesados en disolución requiere de una serie de etapas en las que el riesgo de contaminación de la muestra es máximo. Son las siguientes:

- 1ª. *Muestreo.* La utilización de botellas Niskin o Go-Flo no introduce riesgos de contaminación de níquel y cobalto. Se han realizado determinaciones comparativas con botellas equipadas con resortes de acero cubiertos de teflón y juntas de Viton y otras con goma estándar sin encontrar diferencias significativas de las concentraciones de ambos metales. Tampoco se ha encontrado que el cable de acero inoxidable, al que van sujetas las botellas, sean fuentes importantes de contaminación.

En las manipulaciones de las muestras a bordo del buque oceanográfico se extremaron las precauciones, debido a la presencia de gran cantidad de objetos metálicos, existencia de material particulado en el aire, etc., por ello se tomaron algunas precauciones a la hora de tratar las muestras a bordo:

- * La utilización de guantes plásticos para recoger la muestra desde la botella oceanográfica.
- * Almacenamiento y congelación rápida en botellas de polietileno. Una vez tomada la muestra, se trató de evitar la adsorción de metales sobre las paredes del recipiente, o bien la liberación de los elementos

desde éste. Lo normal consiste en acidificar la muestra, sin embargo, hemos rehusado seguir este método para evitar la posible liberación de metales desde las paredes del recipiente en medio ácido, y alterar en la menor medida posible, los equilibrios químicos que se estaban dando en la muestra.

* Utilización de mangueras de plástico para evitar la exposición directa del flujo de la muestra al medio ambiente del barco, cuando ésta se trasvasa de la botella oceanográfica al bote de almacenaje.

2^a. *Congelación y almacenaje.* La congelación apenas afecta a la concentración de níquel y cobalto lábiles. En estudios realizados con distintas series de muestras analizadas antes y después del proceso de congelación no observamos variaciones significativas (menos de un 10%) en las concentraciones de los metales.

3^a. *Filtración.* Se llevaron a cabo determinaciones de níquel y cobalto en muestras filtradas y no filtradas para determinar el efecto que tenía la filtración por 0.45 μm . Este tamaño de poro discrimina, de forma más o menos arbitraria, la fracción disuelta (la que pasa el filtro) de la particulada (la que no lo pasa). Los filtros eran lavados con unos 250 ml de agua Milli-Q a $\text{pH} \approx 2$, para desorber los metales del filtro. Los resultados indicaron que el filtrado de las muestras era una de las operaciones de alto riesgo de contaminación de níquel y cobalto, llegando a multiplicar por un factor de 7 los niveles de níquel, y de 4 los de cobalto. Por tanto, se suprimió el paso de filtración, de manera que la fracción medida correspondía, aproximadamente, al metal "total inorgánico", o débilmente complejo si las muestras no eran irradiadas.

4ª. *Análisis.* La manipulación necesaria para realizar el análisis de los metales es crítica en un medio ambiente con material particulado en suspensión. La contaminación mínima se encontró cuando se realizaba la apertura de la botella en una cámara de flujo laminar o una cámara limpia, utilizando sólo material plástico, incluido guantes.

Con objeto de medir el grado de reproducibilidad en el proceso de la toma de muestras, realizamos el siguiente experimento: una vez finalizado el muestreo de la estación 20 de la campaña EMIAC 9106, repetimos para ésta todo el proceso, tomando esta vez, muestras de profundidad. Al comparar los datos de superficie para níquel y cobalto lábiles, (Figura 77) podemos observar que el níquel no muestra diferencias importantes entre ambos muestreos.

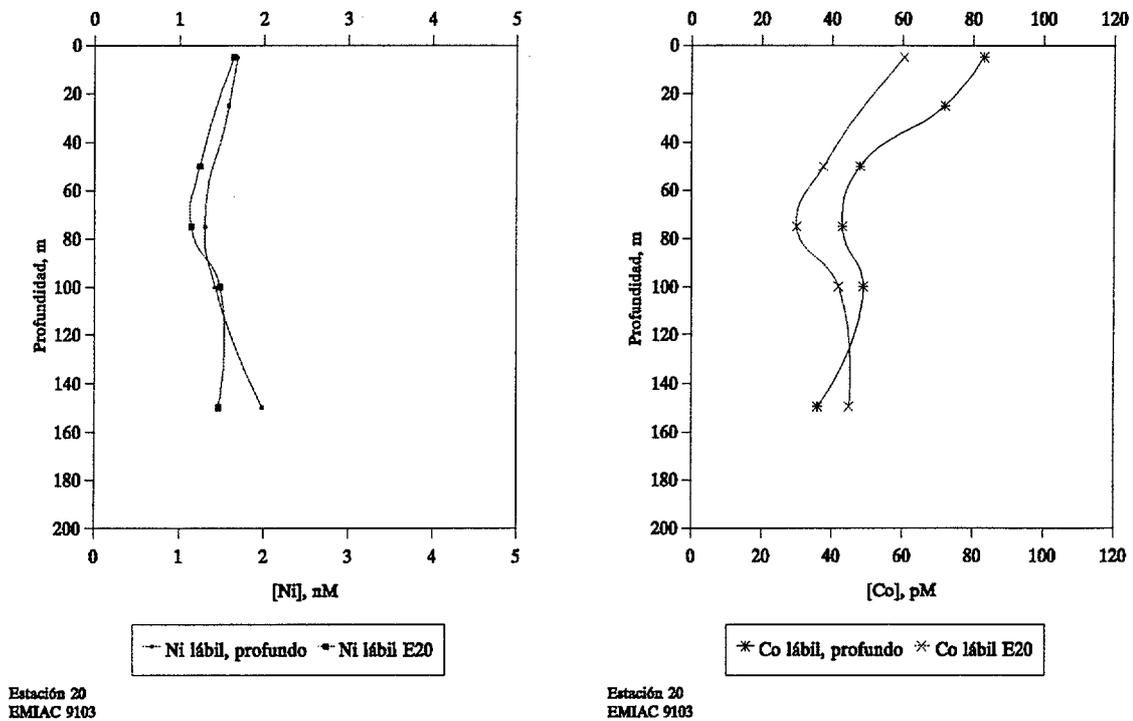


Figura 77. Estudio de la reproducibilidad del muestreo.

Por otro lado, quisimos conocer el efecto del envejecimiento de las muestras una vez descongeladas (en las condiciones de laboratorio, es decir expuestas a la luz y a una temperatura de unos 20°C). Para ésto, después de descongelar y analizar la estación profunda E20 se reservaron unos replicados, durante 24 horas en las condiciones antes mencionadas. Para el níquel (Figura 78) observamos que en términos genéricos, se repite el mismo comportamiento en ambos casos: aumento de la concentración de éste, de un valor medio de 1.2 nM en los primeros 200 metros, y aumento en profundidad, hasta alcanzar un valor cercano a 3 nM, a 1400 m. En el caso del cobalto (Figura 78), el comportamiento obtenido en las dos distribuciones es similar: variaciones más importantes en superficie, hasta los 200 m, y perfil vertical hasta la máxima profundidad muestreada (1750 m).

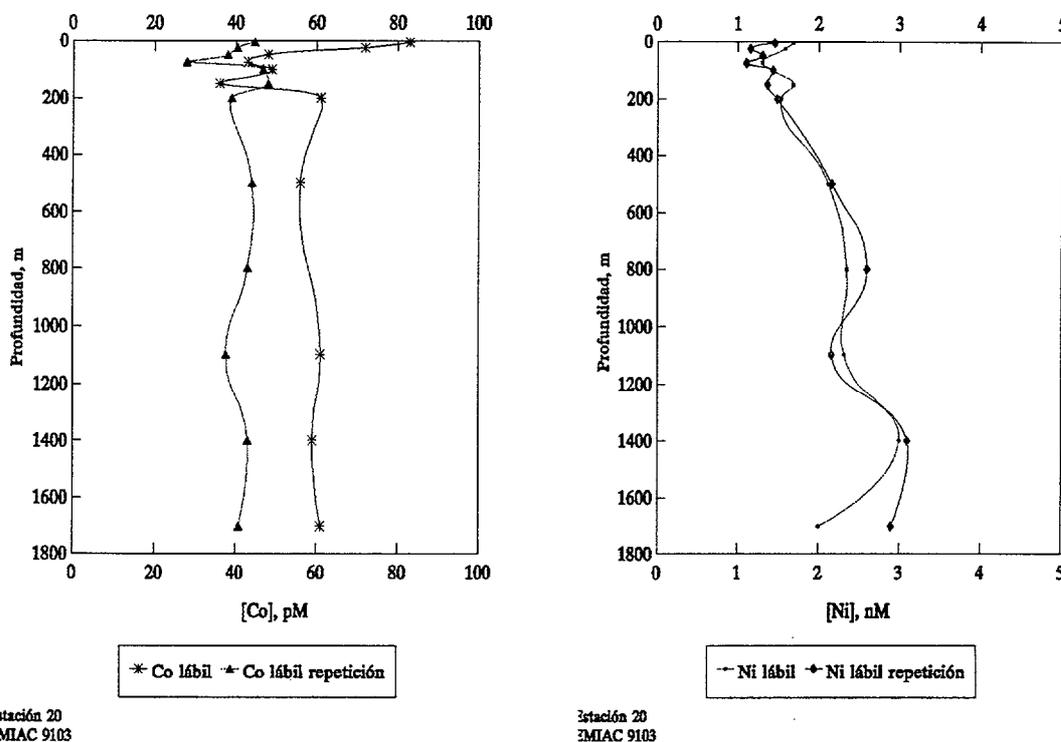


Figura 78. Estudio del efecto de la congelación de las muestras sobre la reproducibilidad del análisis.

Sin embargo, en término medio, los valores obtenidos a 5 m, 25 m y a partir de 250 m, son inferiores cuando repetíamos el análisis después del envejecimiento de las muestras.

Dados los problemas que surgen de la exposición de las muestras a la luz y temperatura ambientes, probamos almacenarlas, una vez descongeladas, en una nevera a 4°C sobre cero, en oscuridad. De esta manera, las muestras pueden mantenerse, hasta un máximo de unos tres días sin sufrir cambios importantes en su concentración de cobalto. Por ello las determinaciones analíticas se llevaron a cabo inmediatamente después de descongelar las muestras.

Determinación de metal total disuelto.

Para el análisis de níquel y cobalto totales, las muestras fueron irradiadas con luz UV en una lámpara de arco de mercurio de 125 W durante 6 horas, o de 1 KW durante 3 horas. Previamente eran acidificadas con HCl o HNO₃, calidad Aristar (1 ml: 1 litro de agua de mar) hasta pH≈1.

3.5 Aguas superficiales, alrededor de la Isla de Gran Canaria.

Como hemos observado, la dinámica oceanográfica de la Cuenca Canaria es sumamente compleja. Las distribuciones espacio-temporales de los elementos traza, van a ser el resultado, no sólo de su comportamiento químico, sino de las interacciones entre fenómenos físicos y biológicos. Cuando los remolinos describen un giro ciclónico, y son suficientemente intensos, pueden producir el ascenso hasta la superficie de nutrientes remineralizados en el fondo. En tal caso, originan una productividad superior a la de las zonas circundantes, una disminución del grado de respiración y una acumulación de clorofila en los márgenes de los núcleos (Aristegui y col., 1992). Todo ello, puede alterar la distribución de los metales, ya que pueden ser asimilados por los organismos o interaccionar con la materia orgánica.

El área fue estudiada en junio de 1990 y en marzo de 1991. En las muestras de junio, las concentraciones de níquel y cobalto presentaron niveles demasiado altos. No descartamos que gran parte de las muestras estuvieran contaminadas por deficiencias de las instalaciones del buque, y por el proceso de filtración, que a pesar de haberse llevado a cabo bajo las más estrictas condiciones de limpieza, pudo haber introducido mayor incertidumbre en los datos de esta época.

Se han medido las concentraciones de níquel y cobalto lábil y total para las muestras correspondientes a las profundidades de 5, 25, 50, 75, 100 y 150 metros, en las estaciones indicadas anteriormente. Las isolíneas de concentraciones de ambos metales a dichas profundidades se obtuvieron empleando un programa numérico de ordenador (SURFER).

previamente observados en esta zona por medio de imágenes de satélite por Van Camp y col.(1991) y Hernández-Guerra (1990).

Distribuciones de cobalto.

Las concentraciones de cobalto encontradas alrededor de las isla de Gran Canaria, exceden en término medio los valores medidos al norte del Archipiélago, obtenidos en la campaña Poseidón, que luego detallaremos. Esto puede explicarse atendiendo a varias causas:

- 1^a. El efecto del remolino ciclónico no está bien claro: no parece que el afloramiento de aguas profundas sea tan intenso como para justificar por sí solo las altas concentraciones halladas sobre la zona donde aparecen los núcleos de agua fría. Una posible explicación a estos altos valores de las concentraciones de cobalto podría justificarse considerando que los remolinos estén atrapando filamentos provenientes del afloramiento sahariano, aumentando el tiempo de residencia del metal, y que esos altos valores no le sean "propios".
- 2^a. La proximidad del archipiélago al continente africano, hace de aquel un punto de deposición preferente de gran número de partículas de polvo atmosférico. Aunque se presentan a lo largo de todo el año, es especialmente durante mayo y octubre (Dorta Antequera, 1991) cuando se producen las entradas más importantes de aire procedente del Sáhara.
- 3^a. La mezcla con masas de agua de la Corriente de Canarias formadas al norte del Archipiélago, que hayan sufrido enriquecimientos superficiales durante su advección hacia el sur-suroeste.

Como puede observarse en la Figura 80, las concentraciones más altas de cobalto, aparecen siempre al Sur-Suroeste de la isla, para todas las profundidades. En dichas gráficas hemos oscurecido las zonas de menor concentración de cobalto, de manera que se puede apreciar que dicha zona siempre queda situada en la misma posición relativa respecto a la Isla, en todas las profundidades muestreadas.

Hemos comparado las distribuciones del elemento con otros metales: Cd, Pb, Ni, Zn y Al, con el objeto de vislumbrar pautas de comportamiento comunes. En este sentido, encontramos ciertas similitudes entre las distribuciones de cobalto y cobre: en la distribución horizontal a 5 m de profundidad (Figura 80-a) aparece un núcleo de mayores concentraciones del metal, por debajo de una zona de bajas concentraciones. En la distribución de cobre lábil a esta profundidad puede observarse también un núcleo de altas concentraciones, centrado sobre la estación 40. A 25 m de profundidad el núcleo de altas concentraciones es más amplio y aparece desplazado hacia noroeste (Figura 80-b), presentando el cobre también dicho máximo centrado esta vez sobre la estación 45. A 50 m (Figura 80-c) se repite el fenómeno claramente, encontrándose las altas concentraciones de cobalto centradas sobre la estación 40. En este caso, el cobre lábil presenta una amplia zona de altas concentraciones con un máximo relativo sobre la estación 40, pero estando el máximo absoluto desplazado hacia el Oeste, sobre las estaciones 51, 55 y 52. A las profundidades de 75, 100 y 150 metros (Figuras 80-d, e y f), no observamos núcleos de altas concentraciones tan bien definidos como en ocasiones anteriores, sin embargo, los mayores niveles de éstas siguen apareciendo hacia el Suroeste.

También podemos apreciar valores relativamente altos en las estaciones más cercanas al afloramiento norteafricano. En medio de ambas

zonas aparece otra de bajas concentraciones, cuya estructura se repite en las 6 profundidades estudiadas. La existencia de esta zona de baja concentración no parece ser debida a ningún fenómeno físico o biológico analizado en la misma campaña, sino simplemente al resultado de la existencia de las dos áreas de mayor concentración, antes reseñadas. Si representamos las concentraciones de cobalto con respecto a la latitud y longitud (Figura 81-a y b, respectivamente), observamos que en la distribución del cobalto respecto a la latitud aparecen dos zonas de mayores concentraciones, situadas al sureste (aguas del afloramiento) y al oeste (aguas oceánicas) de la isla de Gran Canaria, dejando en medio de ellas una zona de menores concentraciones, las cuales no son debidas a pérdidas del metal sino a su situación entre áreas a las que llegan aguas enriquecidas en el elemento.

Los gradientes de concentración de cobalto en la zona de estudio permiten obtener información adicional de la reactividad del elemento. Las concentraciones varían de forma muy acusada, mostrando que los mecanismos de entrada/eliminación del elemento deben ser muy activos y estar sometidos a una elevada variación espacio-temporal.

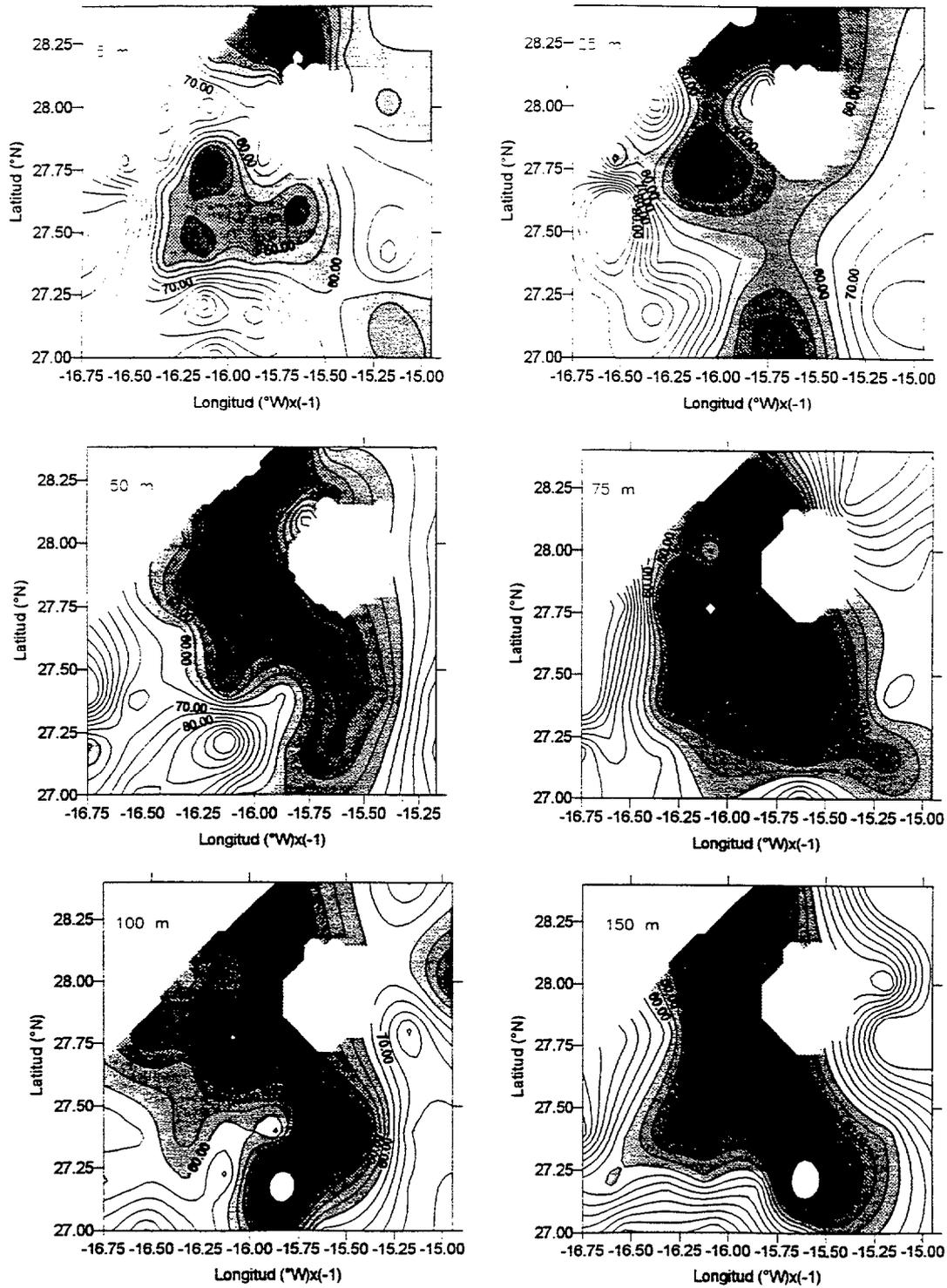


Figura 80. Distribuciones superficiales de cobalto lábil total a 5, 25, 50, 75, 100 y 150 m. Campaña EMIAC 9103.

En cuanto a la distribución del elemento respecto a la latitud, puede observarse en la Figura 81-b, que las concentraciones del metal aumentan a medida que vamos hacia el sur. Esto puede ser debido al efecto combinado del remolino situado al suroeste de la Isla, por ascensión de aguas enriquecidas en cobalto, o bien por la existencia de algún filamento de aguas saharianas, que haya quedado atrapado en el mismo remolino. La intrusión de masas de agua fría con elevadas concentraciones de cobalto al sureste de la Isla de Gran Canaria, parece confirmar que el afloramiento sahariano actúa como una fuente de cobalto. Ello permitiría el seguimiento de la dispersión de masas de agua que, provenientes de esta zona se internan en la región oceánica.

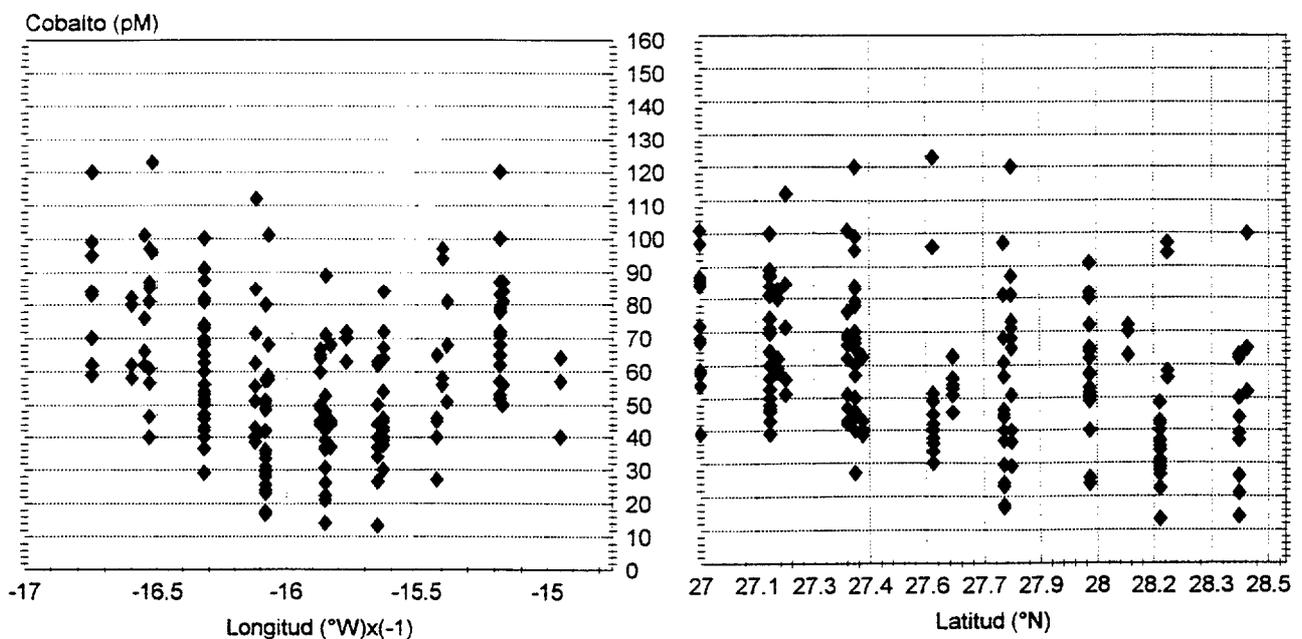


Figura 81. Distribución de cobalto en función de la longitud. Campaña EMIAC 9103.

Distribuciones de níquel.

Este metal presenta niveles de concentración del orden de 2 nM, que es incluso inferior a la concentración media obtenida por otros autores (Boyle y col., 1981; Danielsson y col., 1985) para aguas superficiales del Atlántico para esta latitud. Sin embargo, su distribución no presenta un comportamiento que se repita en las diferentes profundidades, como ocurría en el caso del cobalto (Figura 82). La única característica común a las seis profundidades estudiadas es la presencia de los núcleos de mayores concentraciones relativas, situados al suroeste de la Isla. Su origen puede ser el mismo que el obtenido para el cobalto y el cobre, sin embargo, los datos no se presentan con toda la consistencia necesaria. Una posible explicación a las diferencias observadas entre el comportamiento de cobalto y níquel, puede venir dada por la mayor reactividad del primero. El cobalto tiene un tiempo de residencia de menos de 60 años (Bewers y Yeats, 1979), por lo que ha sido propuesto como un metal trazador de masas de agua, potencialmente importante (Burton y Staham, 1988). Sin embargo, el tiempo de residencia del níquel está calculado en unos 10.000 años (Sciater y col., 1975) por lo que sus niveles de concentración variarían mucho menos, y no sería válido como trazador. Kremling y Pohl (1989) en un estudio realizado al noroeste del Atlántico, observaron que el níquel no presentaba ninguna variabilidad en océano abierto. Además tampoco existía diferencia entre los valores de verano y los de invierno. Concluyen que los procesos biológicos no tienen gran importancia en la época y zona del estudio.

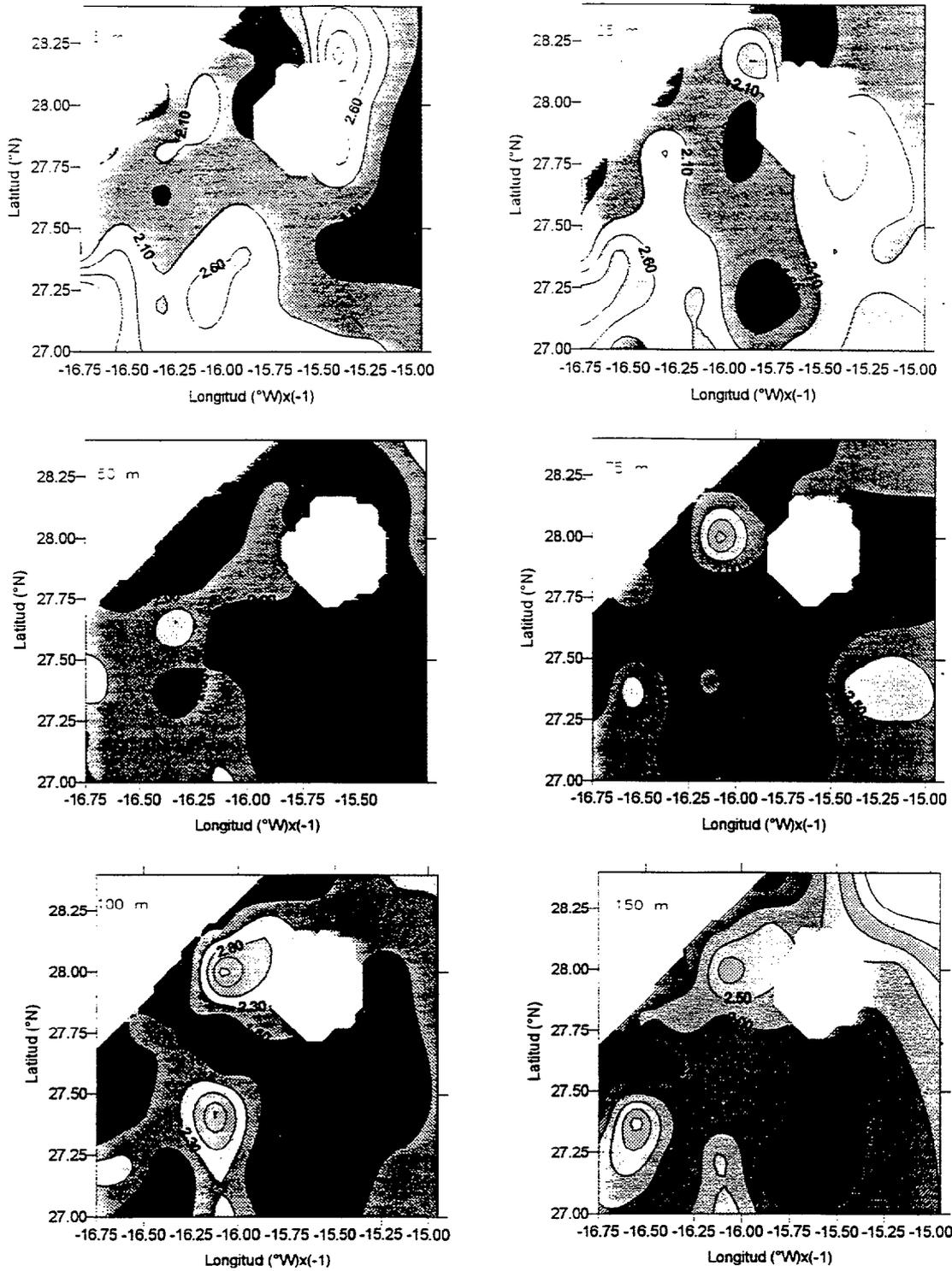


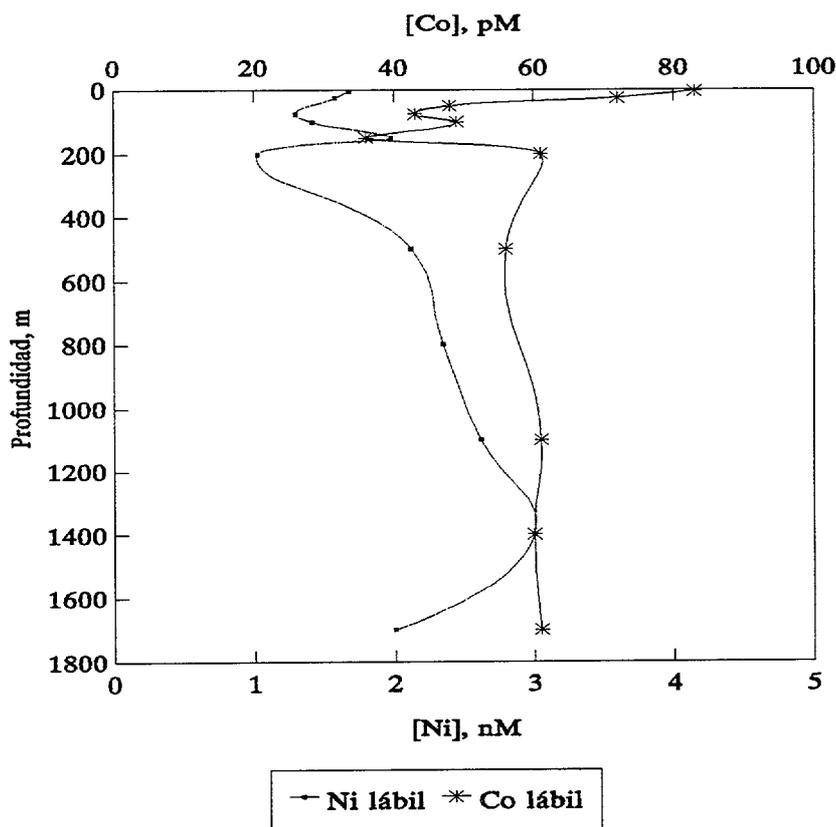
Figura 82. Distribuciones superficiales de níquel lábil total a 5, 25, 50, 75, 100 y 150 m de profundidad. Campaña EMIAC 9103.

Estación profunda

En la Figura 83 se representan las distribuciones verticales de níquel y cobalto, en una estación profunda, la E20, situada al sur de Gran Canaria. Como podemos observar, la distribución del níquel es similar a la descrita por otros autores, tanto en el Océano Pacífico como en el Atlántico: en superficie, hasta 200 m, la concentración media del metal es baja, 1.45 nM. Aumenta hasta llegar a valores cercanos a 3 nM en profundidad (1500 m). Este comportamiento del níquel es consistente con el descrito por Sclater y col. (1976), Bruland (1980) y Boyle y col. (1981), de doble regeneración del metal, de forma similar a los fosfatos en superficie (hasta 800 m) y como los silicatos en profundidad.

La distribución del cobalto presenta un comportamiento diferente: la concentración de éste a 5 y 25 m, es bastante alta (~ 75 pM) en comparación con el resto de los valores obtenidos. Esto podría explicarse por una entrada superficial del metal, bien vía atmosférica o por advección desde las aguas afloradas del continente africano. Hasta los 200 m, la concentración del cobalto disminuye hasta valores próximos a 40 pM, lo cual podría justificarse por la adsorción del cobalto sobre el Mn particulado (Knauer y col., 1984; Martin, 1985). A esta profundidad la concentración aumenta y se mantiene prácticamente inalterable, alrededor de 60 pM, hasta la máxima profundidad muestreada. Dado que carecemos de datos físicos (T, S, D) y químicos (nutrientes, oxígeno) es difícil dar una explicación más detallada a este perfil, sin embargo, parece estar fuertemente influenciado por procesos de enriquecimiento superficial y eliminación en la capa de mezcla. Este comportamiento del cobalto, no coincide, exactamente con el observado por otros autores (Johnson y col., 1988; Jickells y Burton, 1988) en el sentido de que la eliminación no se produce a lo largo de la columna de agua, sino en

la termoclina. En los perfiles obtenidos en la campaña Poseidón, observaremos de nuevo esta distribución vertical en profundidad casi invariable del cobalto, por lo que parece una característica confirmada para el metal en la zona de estudio.



Estación 20
EMIAC 9103

Figura 83. Distribución vertical de níquel y cobalto, en la estación profunda de la campaña EMIAC 9103.

Distribuciones verticales en las estaciones de la campaña EMIAC 9103.

A continuación presentamos, para cada una de las estaciones muestreadas, la distribuciones de fracciones lábiles y totales de níquel y cobalto, junto con la temperatura y la salinidad.

Figura 84. Estación 3, EMIAC 9103.

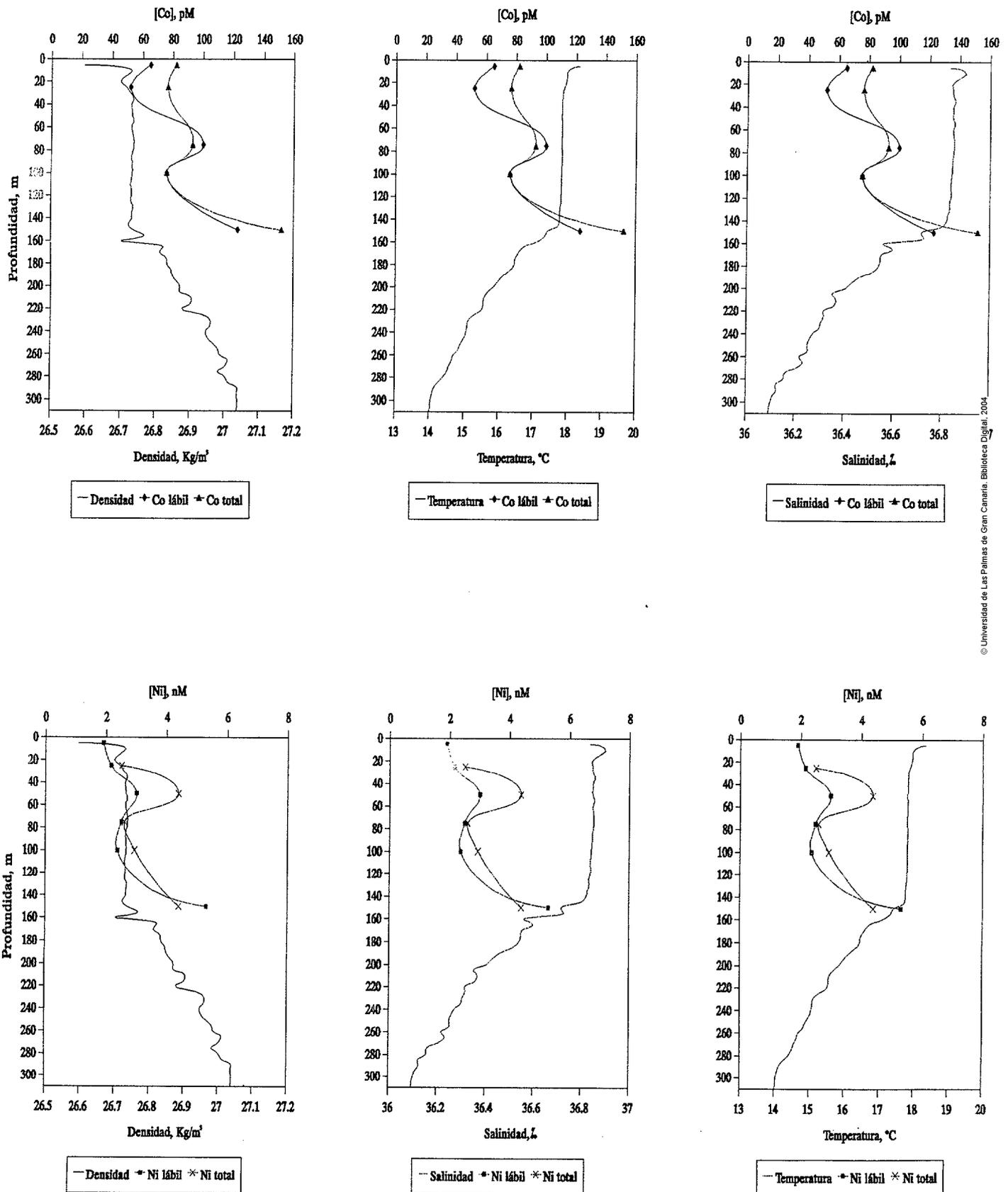


Figura 85. Estación 20, EMIAC 9103.

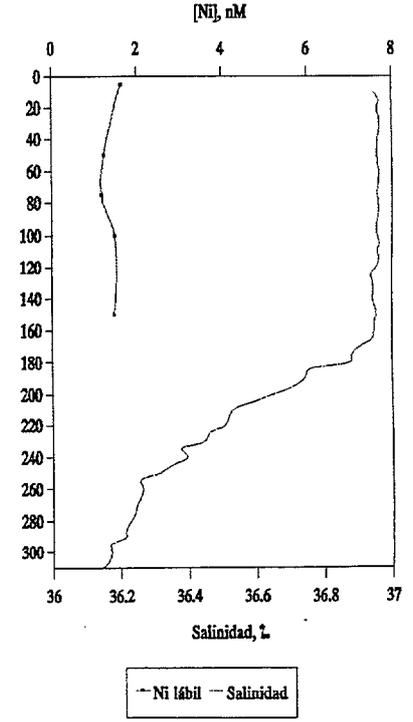
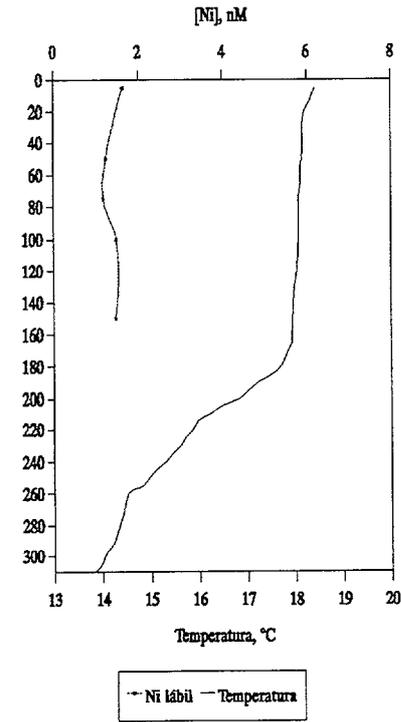
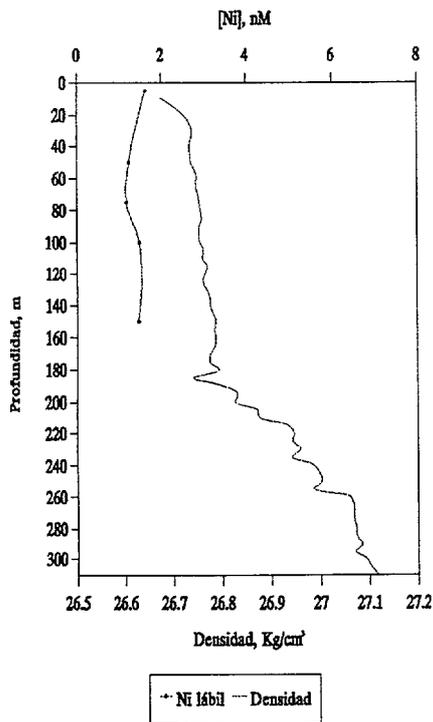
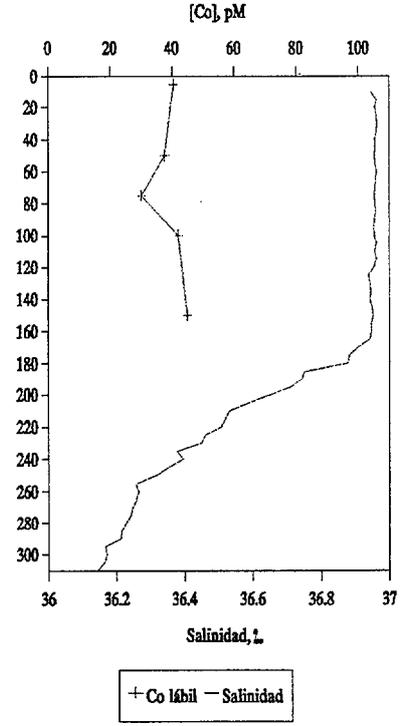
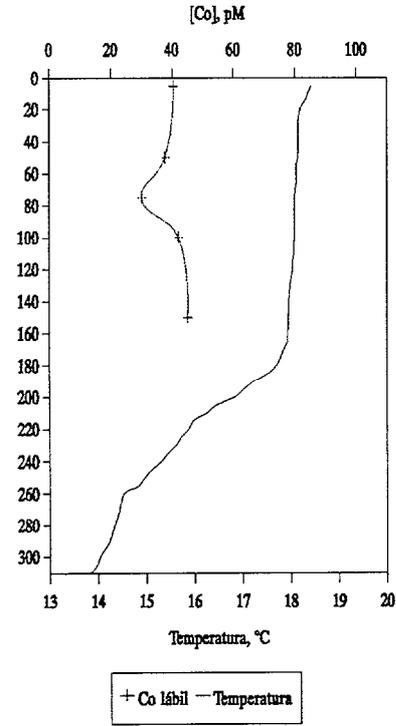
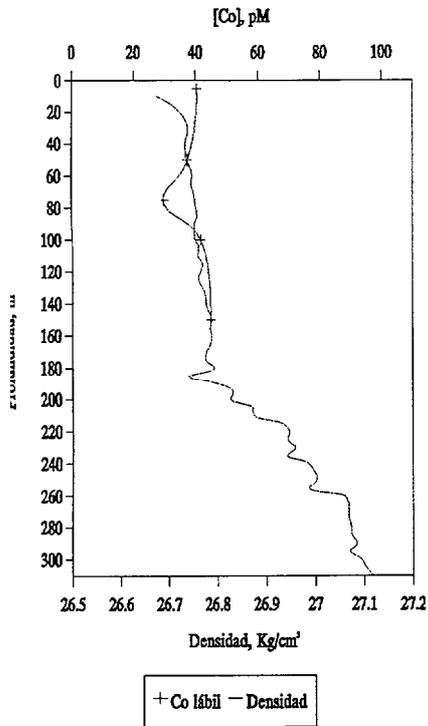


Figura 86. Estación 22, EMIAC 9103.

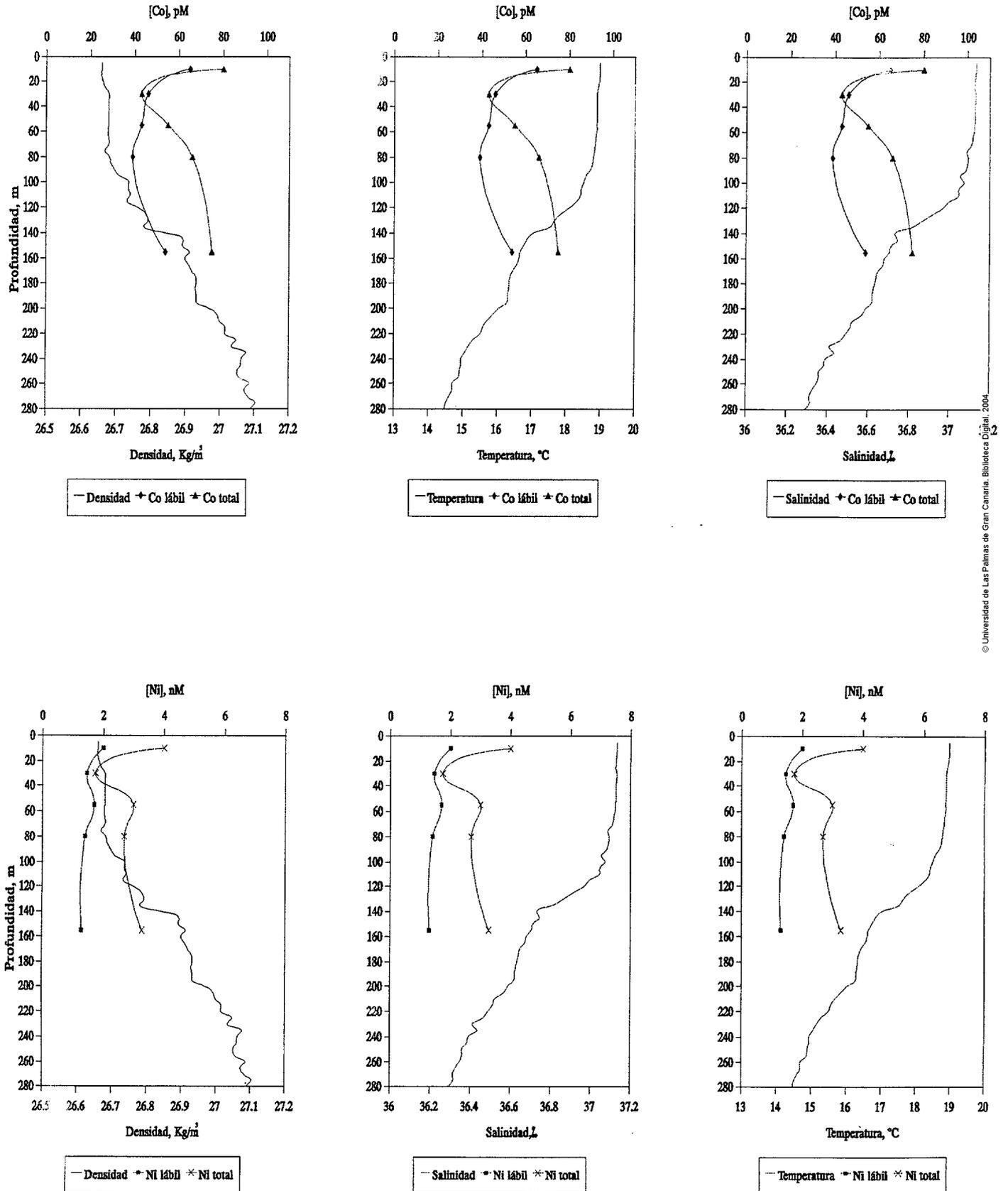


Figura 87. Estación 23, EMIAC 9103.

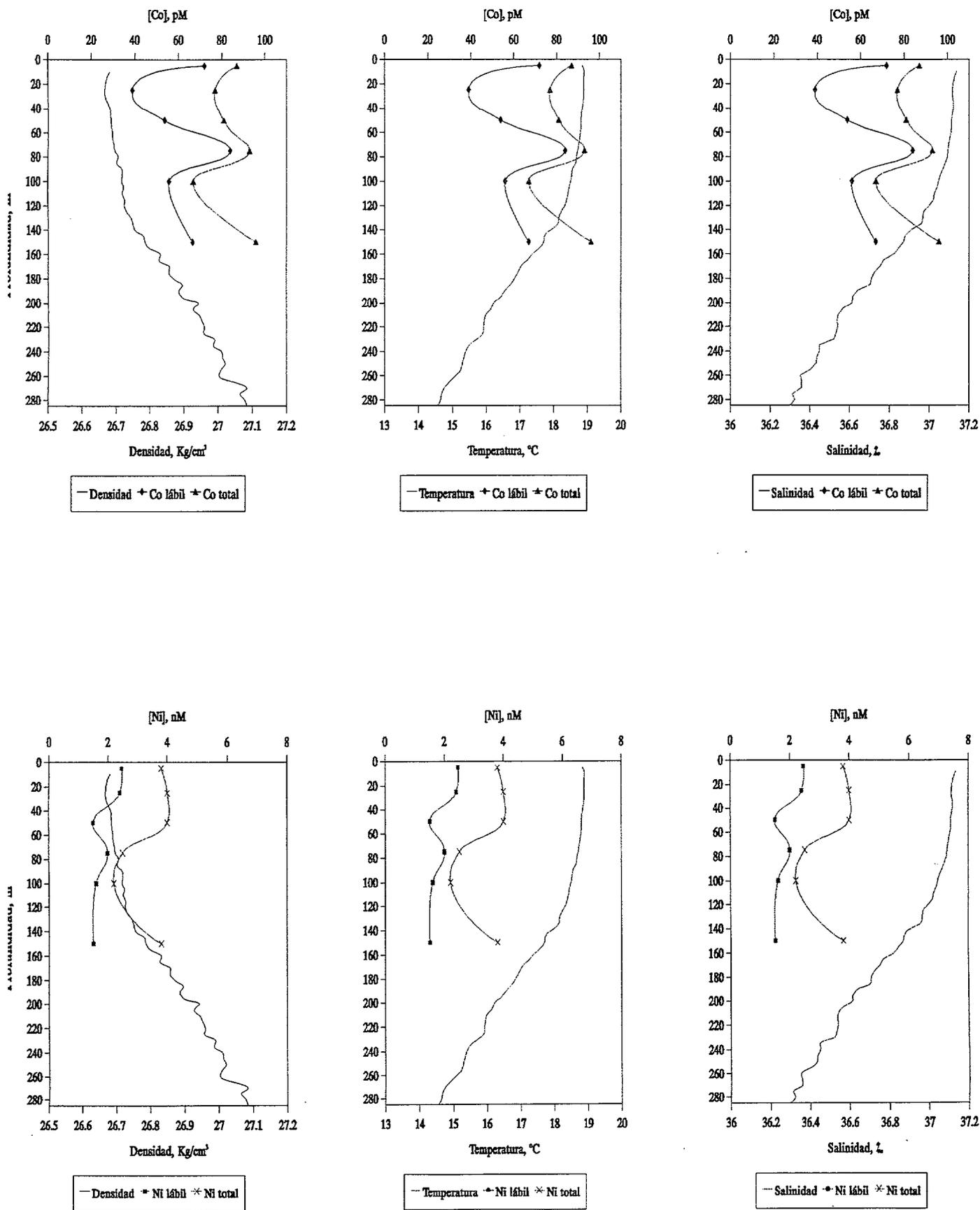


Figura 88. Estación 28, EMIAC 9103.

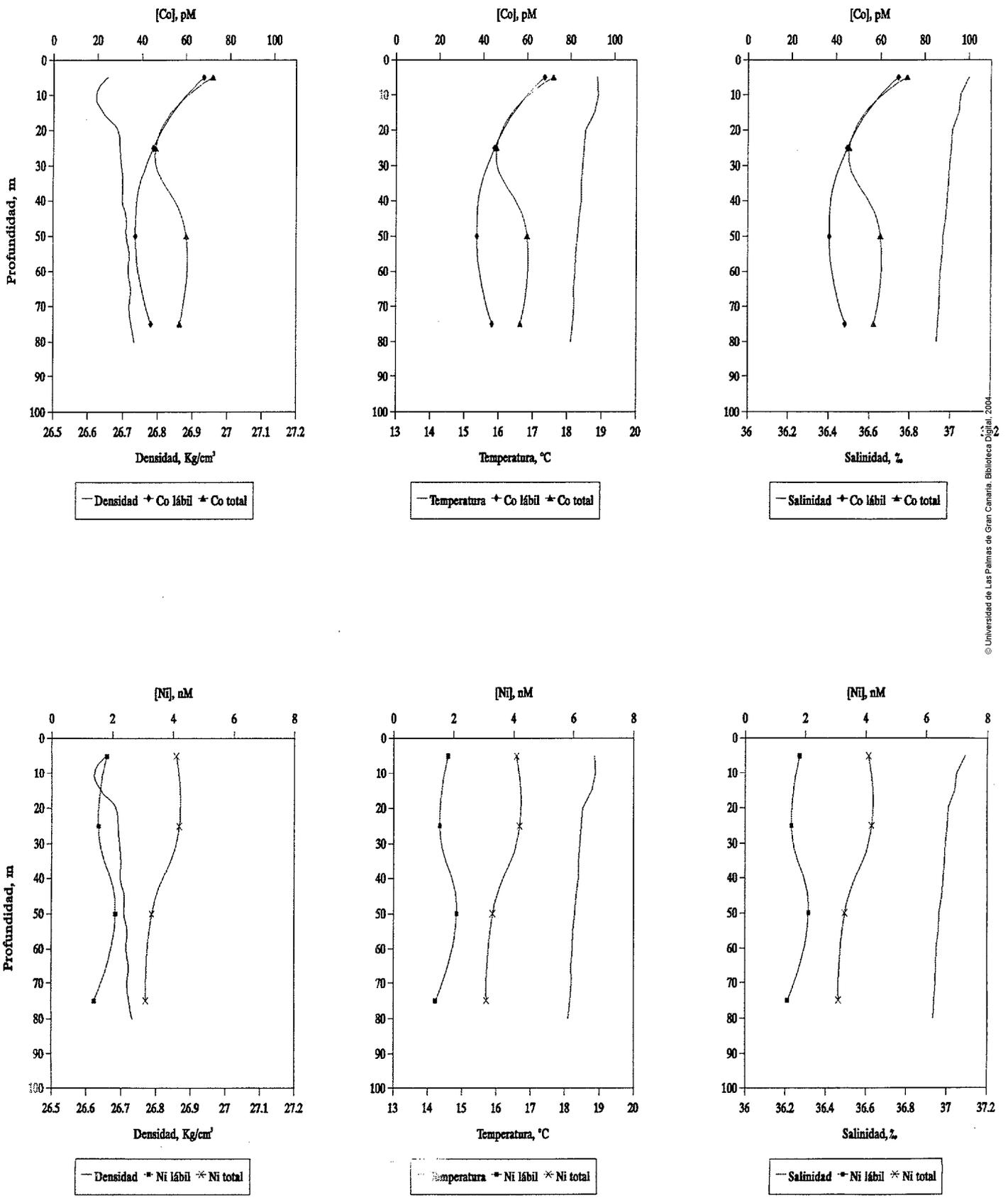


Figura 89. Estación 30, EMIAC 9103.

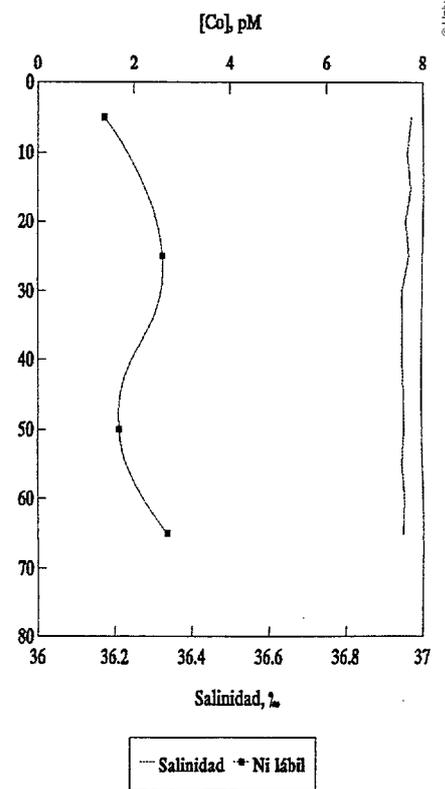
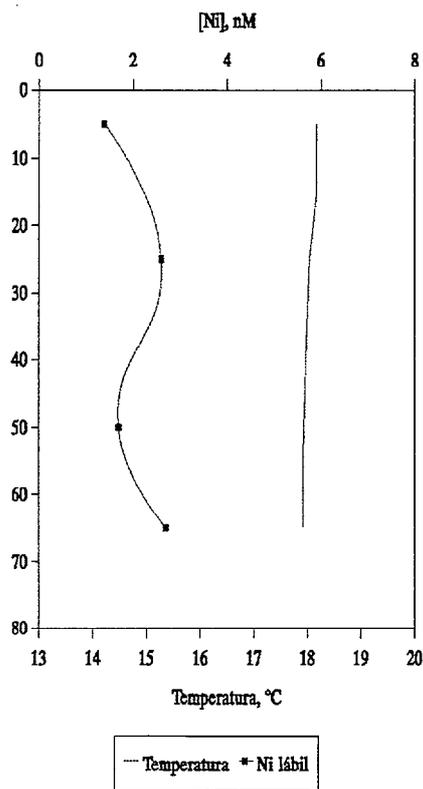
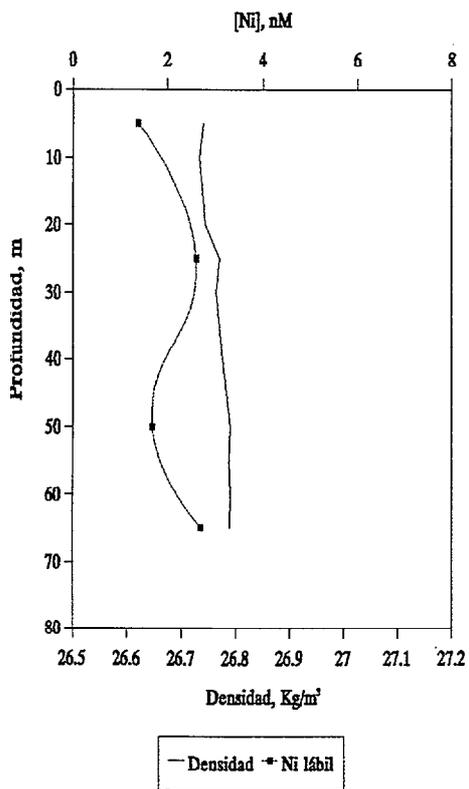
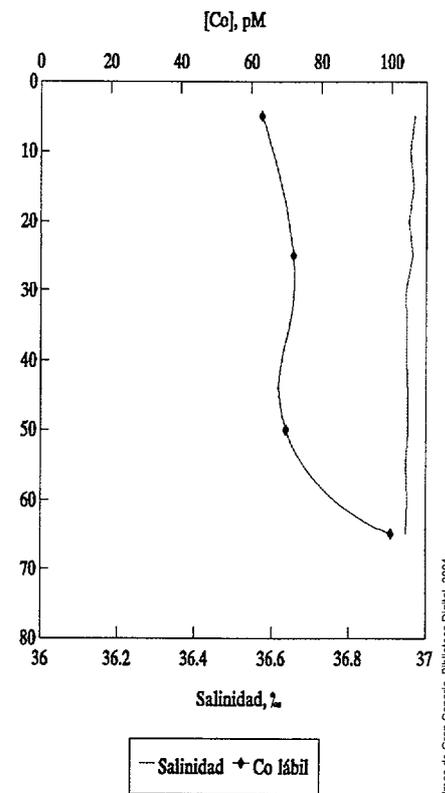
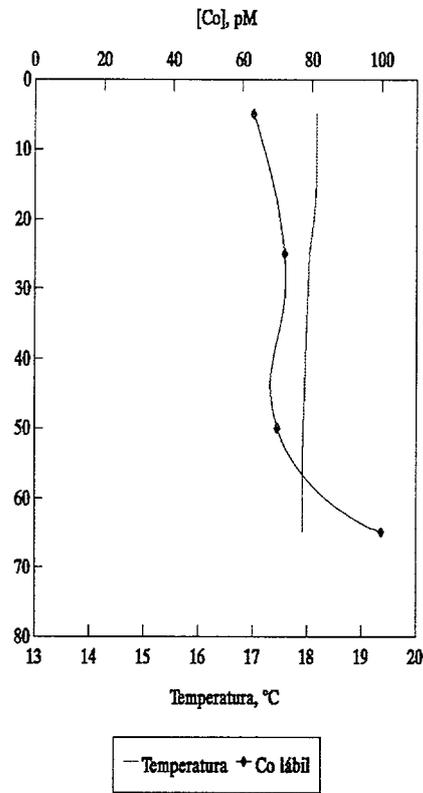
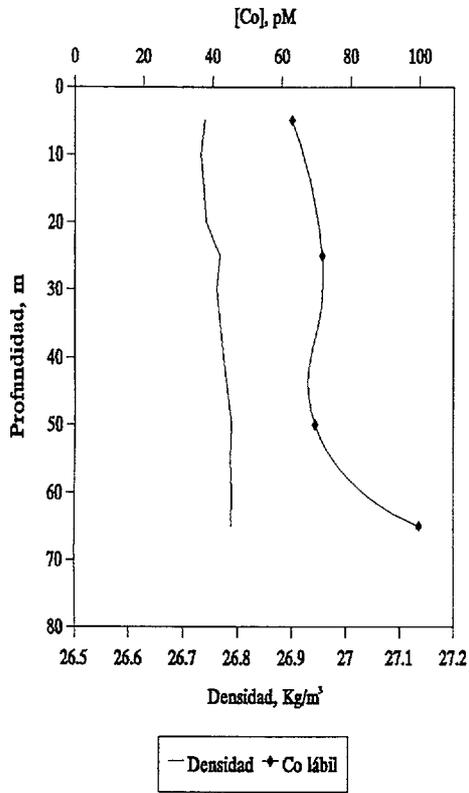


Figura 90. Estación 32, EMIAC 9103.

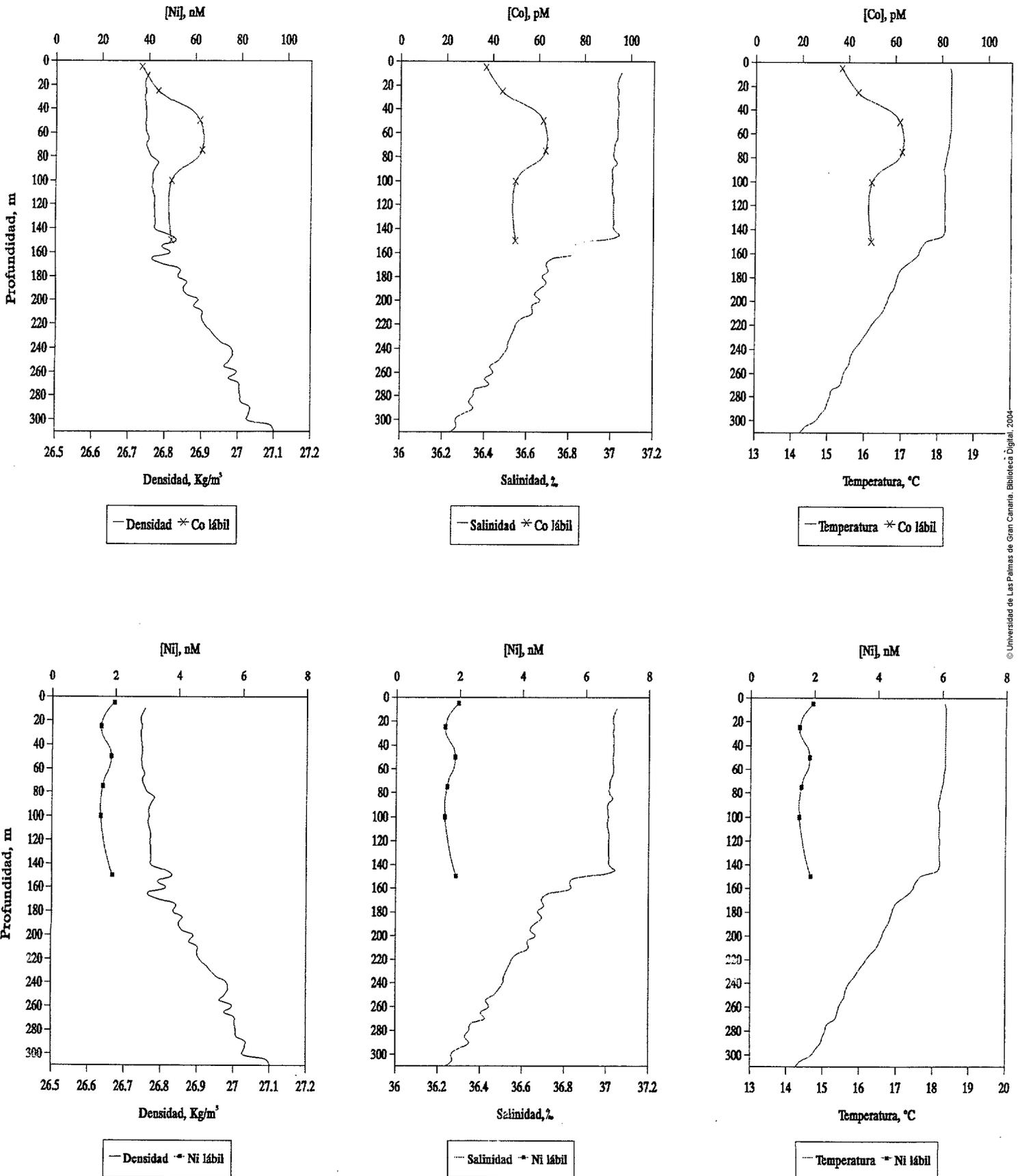


Figura 91. Estación 33, EMIAC 9103.

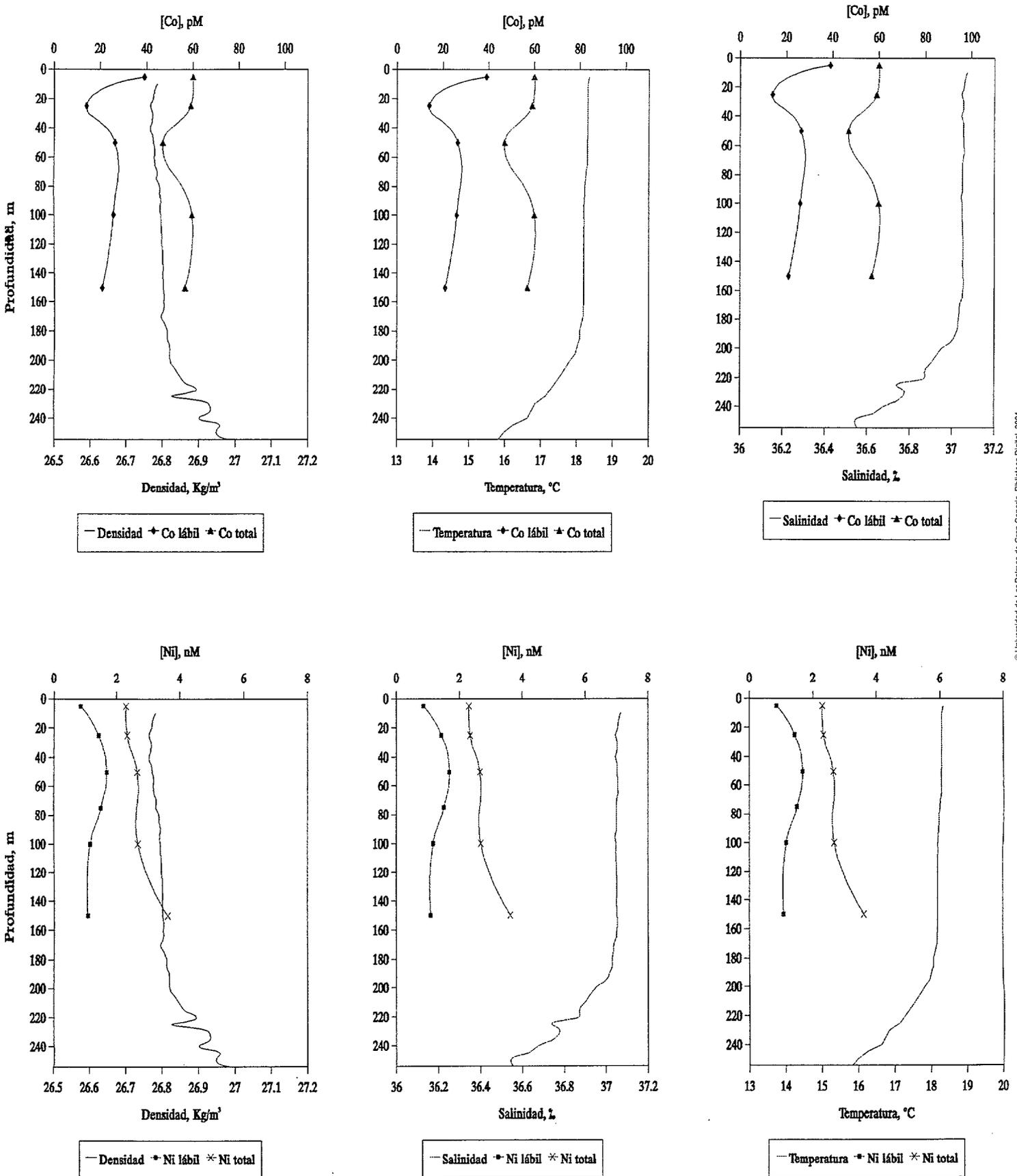
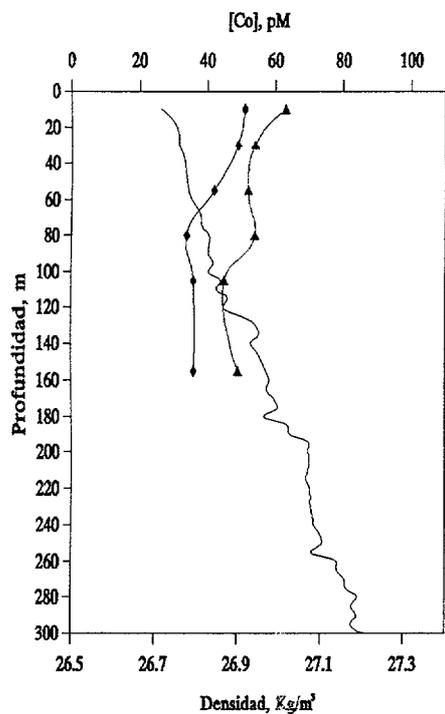
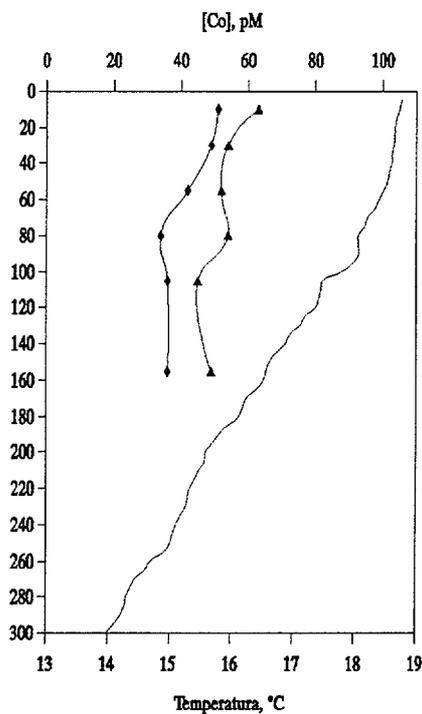


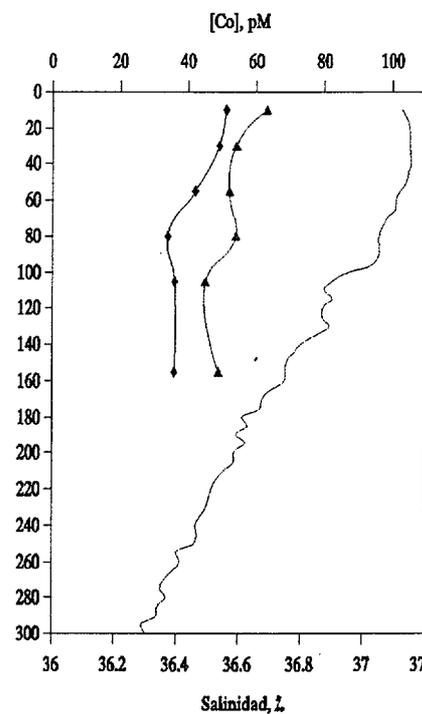
Figura 93. Estación 38, EMIAC 9103.



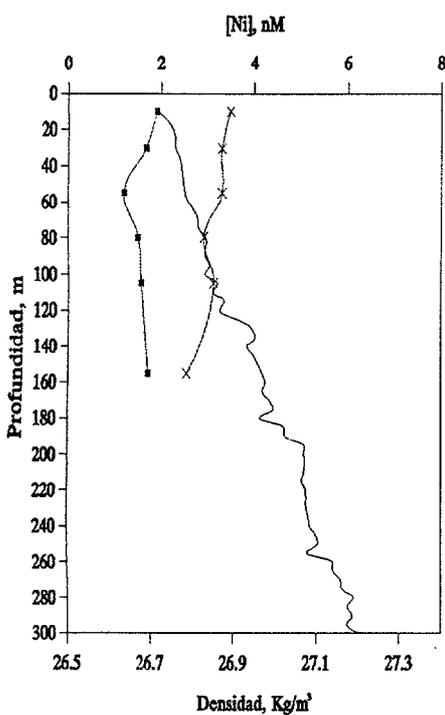
— Densidad + Co lábil ▲ Co total



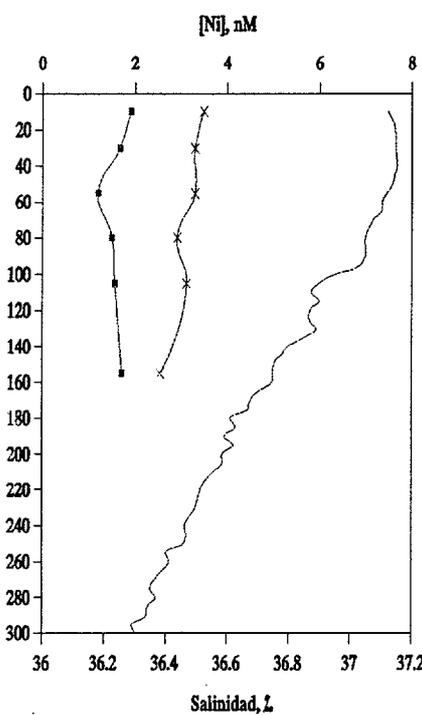
— Temperatura + Co lábil ▲ Co total



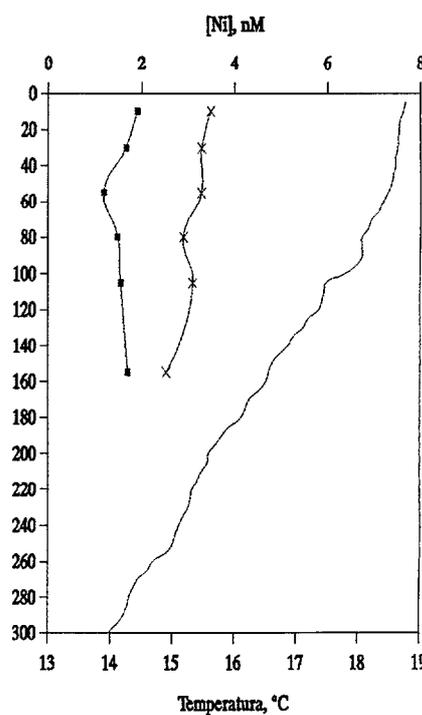
— Salinidad + Co lábil ▲ Co total



— Densidad * Ni lábil x Ni total



— Salinidad * Ni lábil x Ni total



— Temperatura * Ni lábil x Ni total

Figura 94. Estación 39, EMIAC 9103.

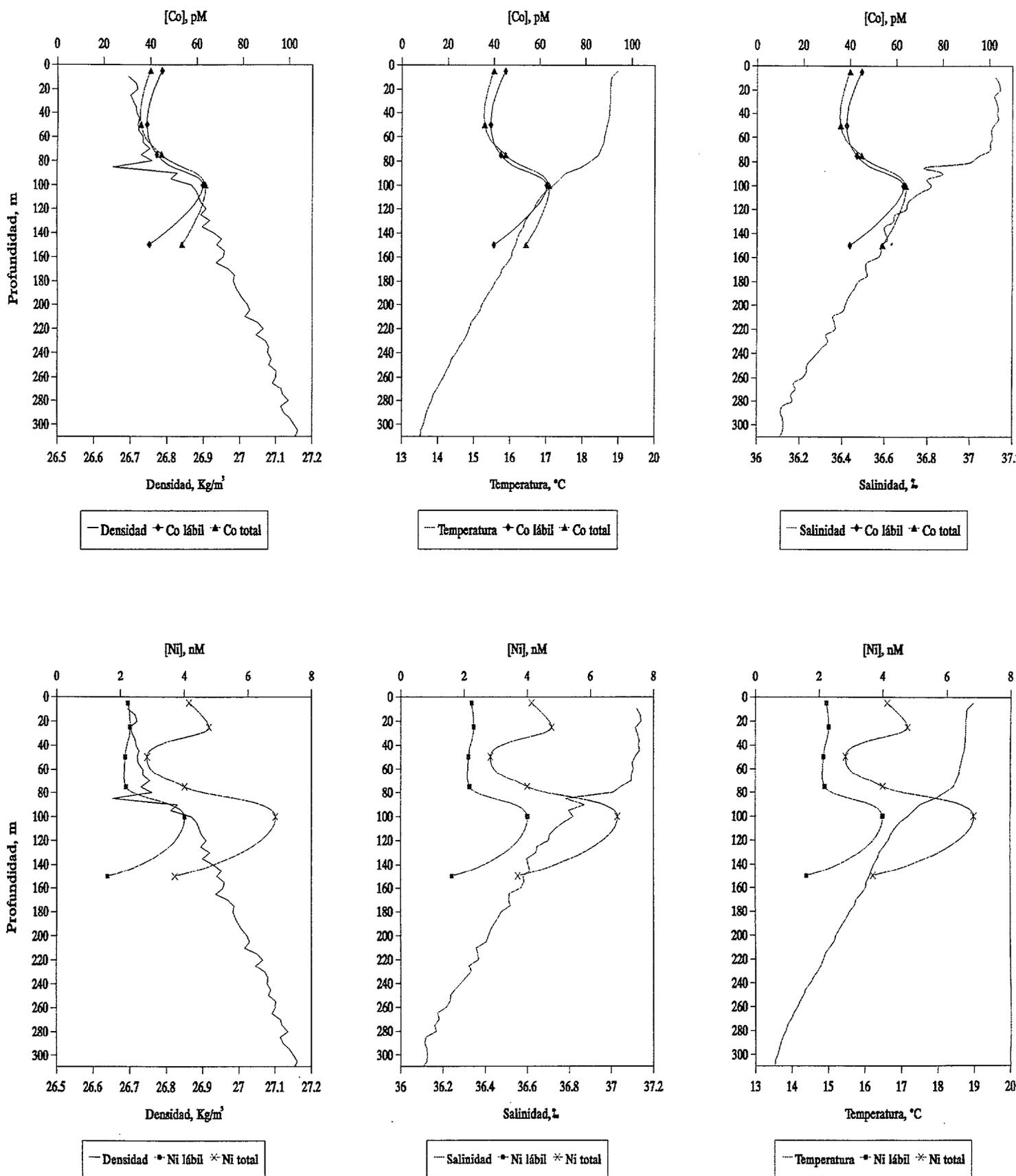


Figura 95. Estación 43, EMIAC 9103.

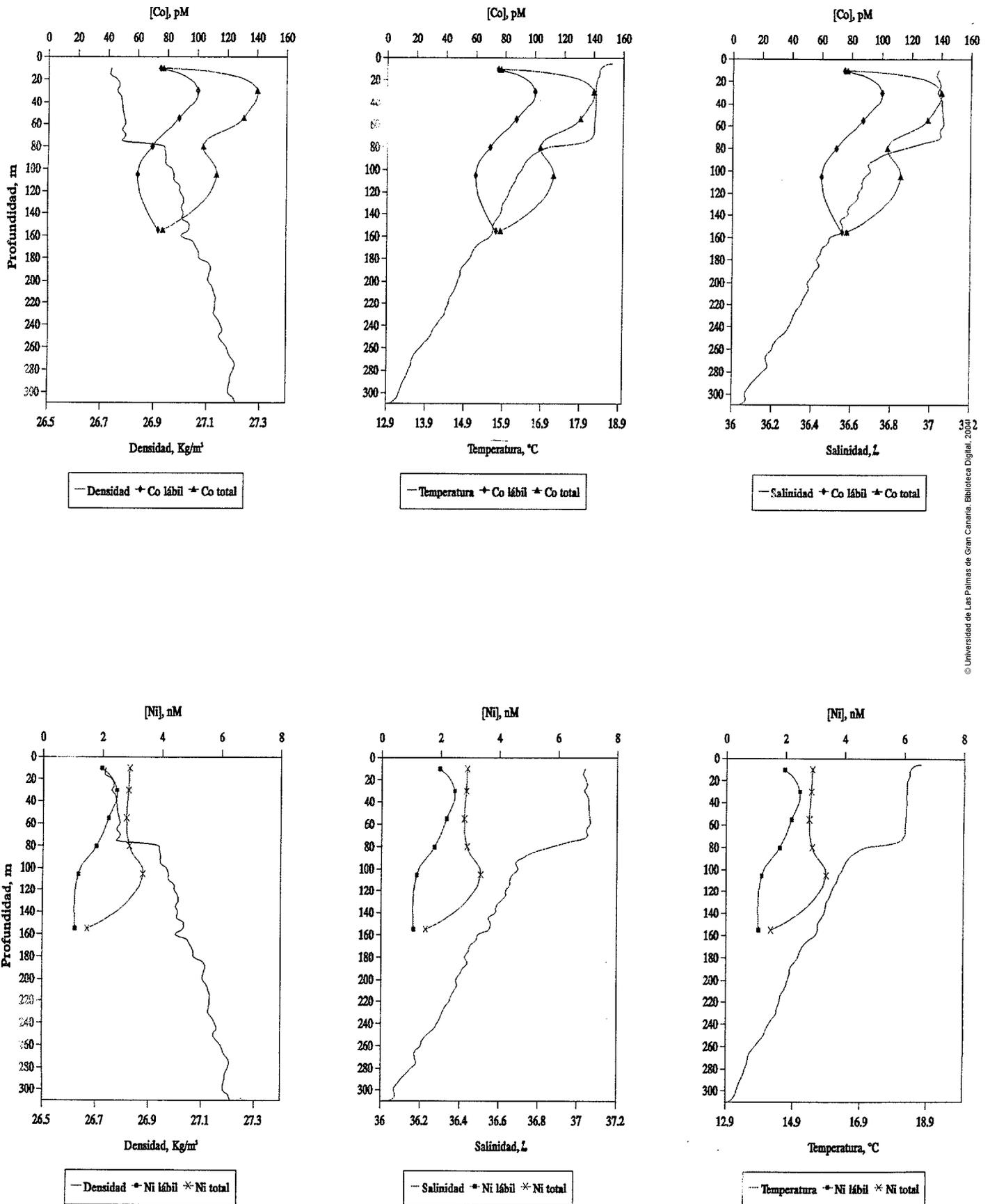


Figura 96. Estación 52, EMIAC 9103.

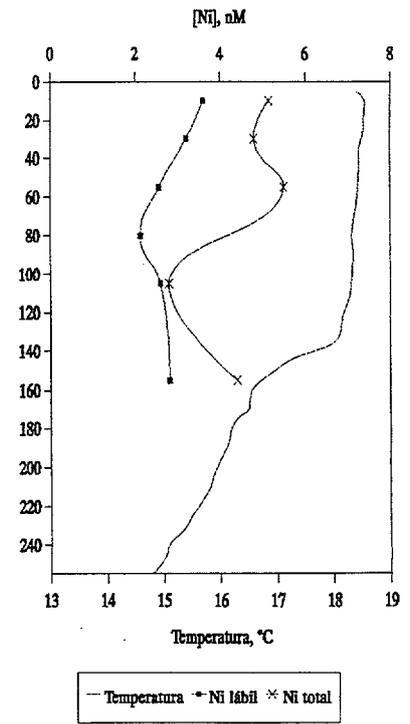
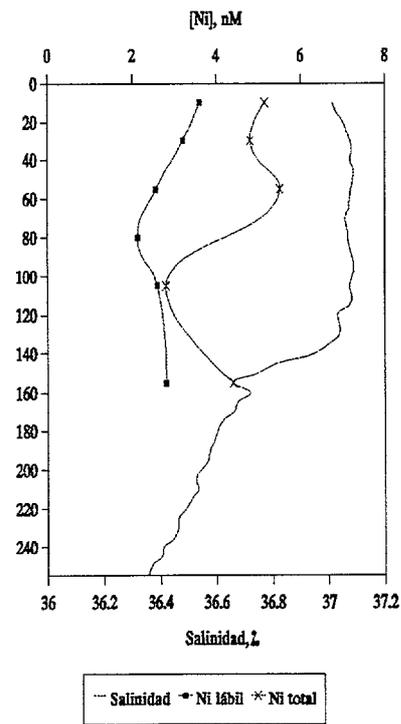
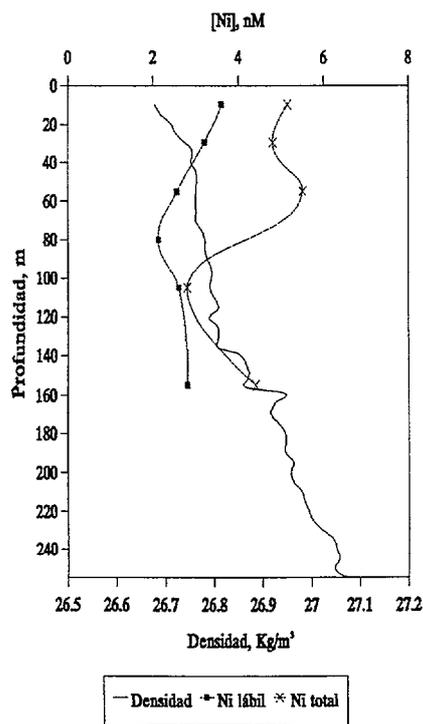
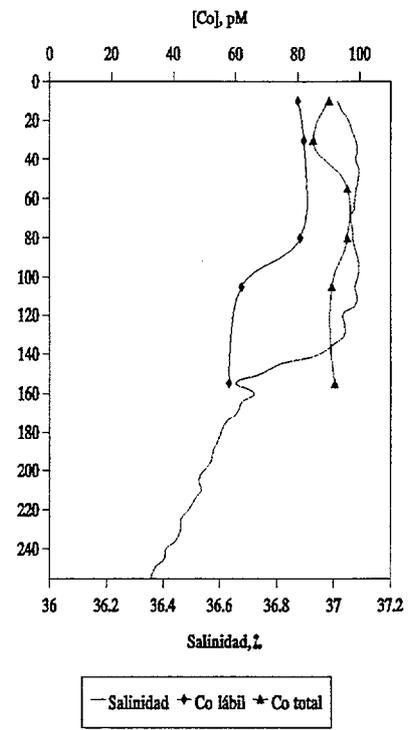
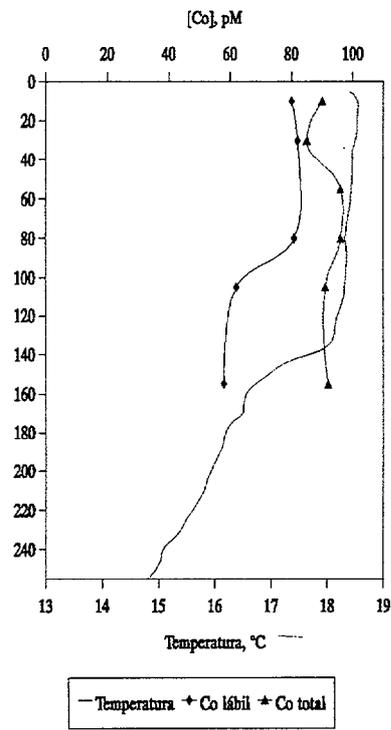
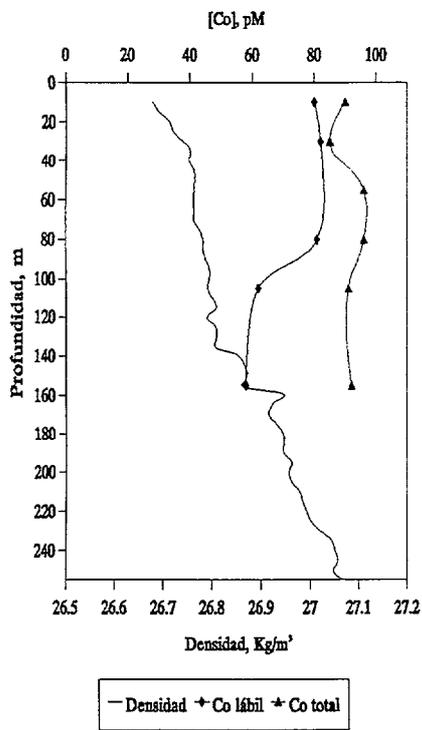
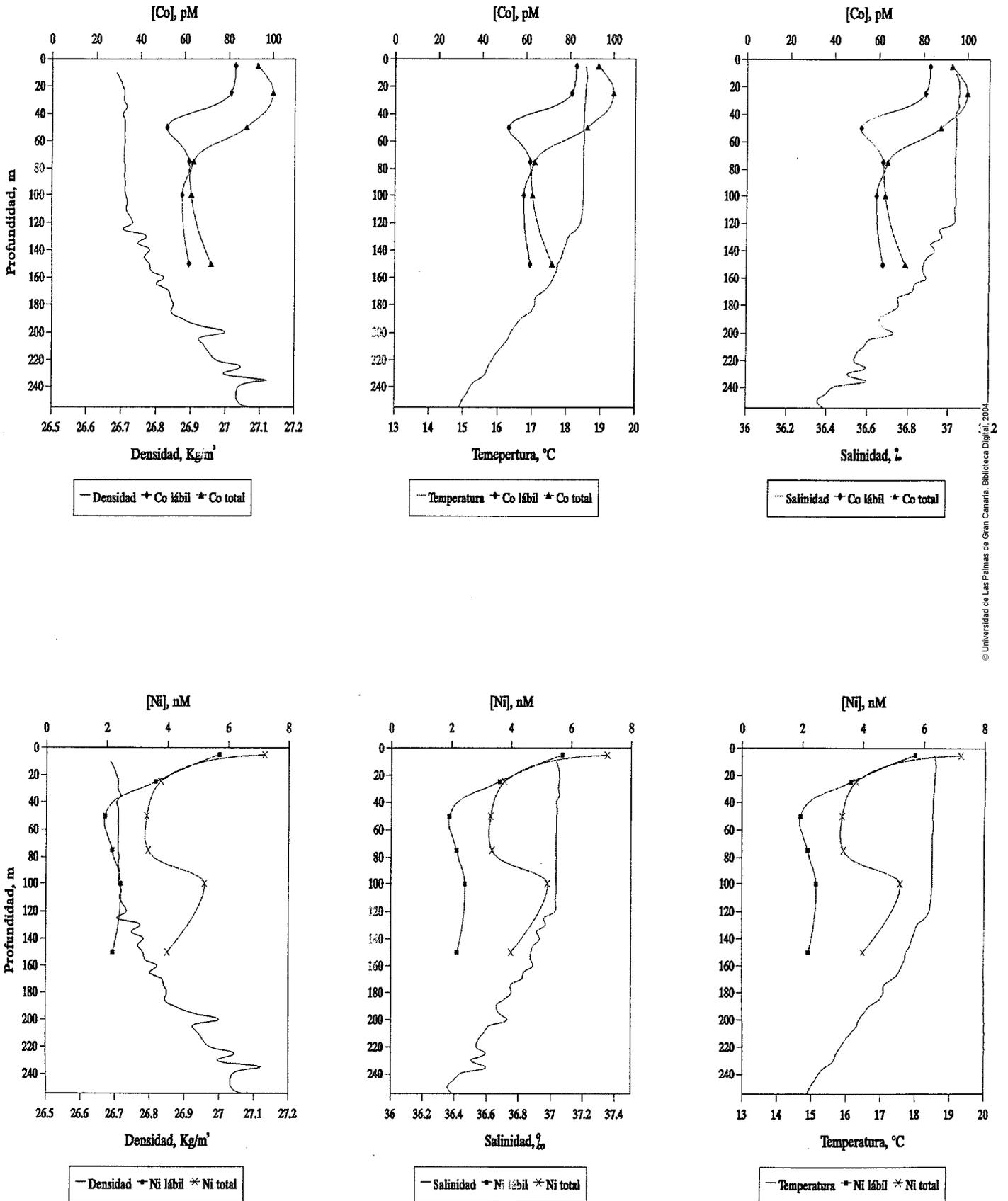


Figura 97. Estación 54, EMIAC 9103.



A partir de las distribuciones anteriormente expuestas, podemos obtener algunas características de las mismas:

- * Tanto para el cobalto como para el níquel existen máximos de profundidad variable (40-80 m) tanto en las fracción lábil como en la total (E3 y E23). Los mismos pudieran responder a pulsos eólicos o bien entradas de aguas enriquecidas en ambos metales, como ya se ha indicado anteriormente. Dado que las campañas oceanográficas se realizarán en períodos de 2 ó 3 semanas (como es el caso presente) no es posible extraer resultados concluyentes acerca de este transporte vertical, ya que tanto las condiciones oceanográficas como las entradas eólicas variaban durante el transcurso del muestreo. En este sentido, y a fin de establecer el papel de las entradas eólicas de estos metales en los máximos observados en la capa superficial, se está realizando un muestreo mensual en una estación oceánica fija y la captación simultánea de muestras de material particulado en el aire. La extensión de este estudio durante, al menos un año, permitirá confirmar la relación concreta entra ambos fenómenos, así como el acoplamiento que procesos biológicos pudieran presentar en el mismo.

- * Respecto a los porcentajes de metal libre y metal total hemos de resaltar que respecto al níquel, parece no existir grandes diferencias entre ambas fracciones en la capa superficial. Un porcentaje superior al 50% parece encontrarse en forma reactiva a la DMG, observándose un perfil muy similar en ambas fracciones. Respecto al cobalto, la distribución de ambas fracciones parece variar más ampliamente, quizá como resultado de la mayor capacidad del cobalto para interaccionar con la materia particulada (orgánica e inorgánica), así

como para cambiar su estado de oxidación. Hemos de resaltar que aunque la forma iónica del Co(III) no es estable en medio acuoso, sí lo son los correspondientes complejos orgánicos de la misma. Algunos trabajos acerca de la fotoquímica de la capa superficial del océano han puesto de manifiesto que es posible la formación de H_2O_2 como resultado de reacciones que involucran a la materia orgánica y que podrían inducir cambios en los estados de oxidación de metales, como el cobre, el hierro y el cobalto. El método electroquímico empleado en esta Tesis, sólo mide las formas de Co(II) reactivas a la DMG (ver anexo).

3.6 Aguas oceánicas profundas del Atlántico Nordeste.

Durante el mes de febrero de 1992, se realizó una campaña oceanográfica en las aguas cercanas al Archipiélago Canario, a bordo del buque oceanográfico alemán Poseidón.

Las estaciones en las que fueron determinados el cobalto y el níquel fueron: la E1, E2, E8, E9 y E11. Como pondremos de manifiesto más adelante, las cuatro primeras estaciones presentan distribuciones de níquel por un lado, y cobalto por otro, similares entre sí. La estación E11 presentaba para ambos metales comportamientos semejantes, tanto en la fracción lábil como en la total, siendo diferentes a los observados en las otras estaciones ya mencionadas. Los niveles encontrados de níquel y cobalto en esta campaña se encuentran dentro de los valores descritos en la bibliografía consultada, p.e. Bruland, (1980) y Johnson y col., (1988). Hay que tener en cuenta que las muestras no han sido filtradas, por lo que estamos incluyendo la fracción particulada lábil. Para cada estación se dan los valores medios de ambos metales y la desviación estándar. Sin embargo,

las concentraciones de cobalto, tanto de la fracción lábil como total, son más bajas que las dadas para el Atlántico y se encuentran dentro de los rangos propios obtenidos por Jickells y Burton (1988), en el Mar de los Sargazos. En términos generales se puede decir que el comportamiento de ambos metales es similar en las estaciones estudiadas. Si representamos las distribuciones relativas de cada metal por separado, para las estaciones E1, E2, E8 y E9 (Figuras 99 y 100), advertimos que se pueden distinguir dos grandes zonas en las que según la profundidad, hay comportamientos claramente diferenciados de níquel y cobalto:

- 1^a. Una zona más superficial que presenta las variaciones más notables de las concentraciones de ambos metales. Se suelen presentar uno o dos máximos, en los que coinciden níquel y cobalto. El máximo más somero para el cobalto se sitúa, como puede observarse en la Figura 99, por encima de los 500 m (excepto en la estación E9, en la que hay un máximo entre 500 y 1000 m, y coincide con la parte superior de la termoclina. En el caso del níquel, también se observa dicho máximo subsuperficial, pero no es tan importante como el del cobalto. Dicho máximos subsuperficiales pueden originarse por varias causas:
 - * Aportes superficiales de origen atmosférico del desierto sahariano, tanto en la zona de estudio, como al norte de ésta, donde se forma el Agua Atlántico Central que subduce en invierno.
 - * Liberación, mediante la actividad bacteriana, de nutrientes y elementos traza, contenidos en la materia orgánica producida en la capa fótica y retenidos en la termoclina al hundirse.
 - * Advección horizontal de aguas influenciadas por el afloramiento

sahariano.

Se observan, además uno o dos máximos más profundos, entre 500 y 1500 m, especialmente para el níquel. Estos pueden encontrarse asociados a la presencia de agua de origen mediterráneo, detectada por un aumento de la salinidad, a unos 1000-1500 m. En ciertas estaciones puede observarse un leve aumento de la temperatura a esta profundidad. Sin embargo, es la salinidad el mejor indicador de la presencia de esta masa de agua. Los máximos de níquel son más importantes a esta profundidad, de manera que en las estaciones E1, E2 y E9, dicho máximo es igual o mayor que el superficial.

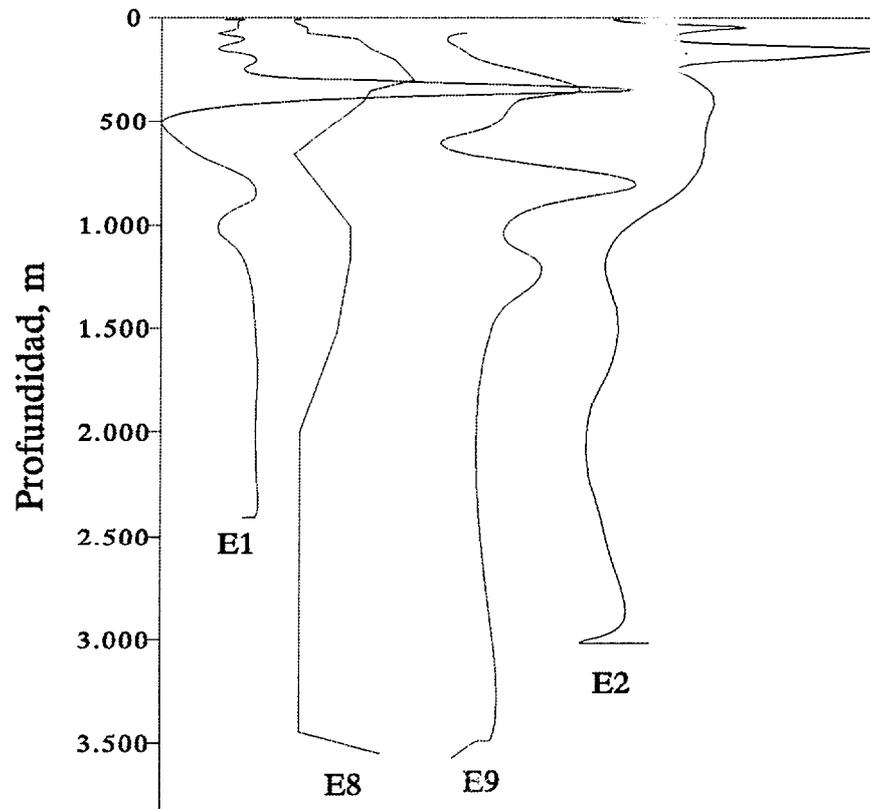


Fig. 99. Distribuciones relativas de cobalto en las estaciones E1, E2, E8 y E9.

- 2ª. A profundidades superiores, a partir de unos 2000 m, la distribución vertical de ambos metales apenas varía, o bien muestra ligeras tendencias, a aumentar en el caso del níquel, y disminuir en el caso del cobalto. Esto puede venir justificado por el comportamiento ya descrito anteriormente para el Ni, de aumento en profundidad en concordancia con los silicatos; y para el cobalto de adsorberse sobre las partículas de MnO_2 .

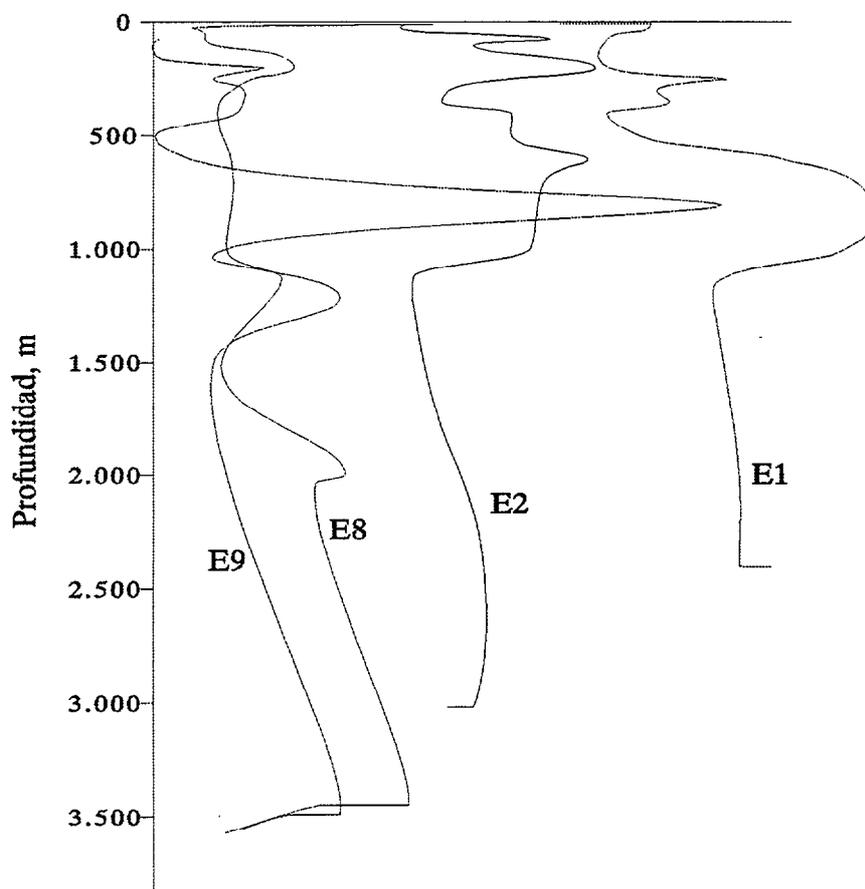


Figura 100. Distribución relativa de níquel en las estaciones E1, E2, E8 y E9.

A continuación, detallamos las distribuciones de níquel y cobalto y de los parámetros de interés oceanográfico, para cada una de las estaciones de esta campaña.

Estación 1

Situación: latitud 29N 14.450 longitud 13O 55.981O

Fecha: 3-Febrero-1992

Hora: 08:17:29.

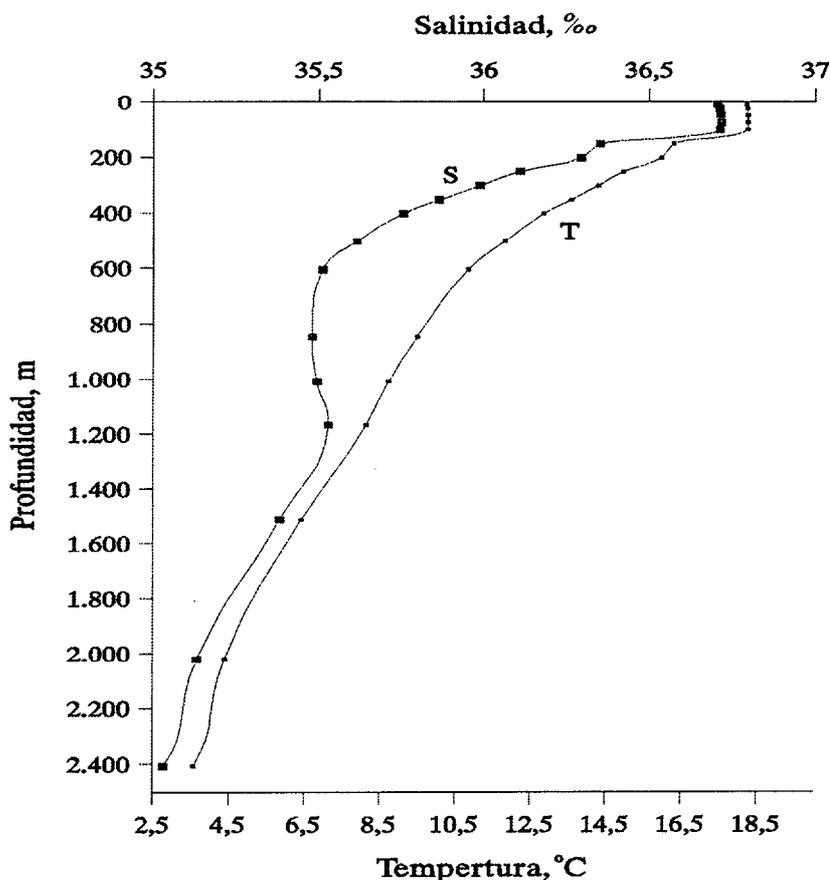


Figura 101. Distribución vertical de temperatura y salinidad, en la estación 1.

Como se puede observar en la Figura 101, la capa de mezcla en esta estación llega hasta unos 150 m. A partir de esta profundidad y hasta unos 600 m se encuentran la termoclina, la haloclina y la picnoclina, que consisten en zonas en las que la temperatura, la salinidad y la densidad varían bruscamente, de manera que constituyen una auténtica barrera física al paso

de nutrientes y materia orgánica disuelta y particulada de menor tamaño.

Dado que es la haloclina el mejor indicador de la existencia de diferentes masas de agua, haremos referencia sólo a ella, a partir de ahora. A 1200 m se observa un claro aumento de la salinidad, producido por la presencia del agua mediterránea, que aún conserva parte de sus propiedades. La variación de la temperatura a esta profundidad mantiene su tendencia normal a disminuir en profundidad, debido a que la transferencia de calor es más rápida que el proceso de difusión química.

En la Figuras 102 se presentan los perfiles verticales de los metales, junto con la densidad, para la estación 1. Como puede observarse, el níquel y el cobalto presentan un comportamiento similar: distribución vertical homogénea en la capa de mezcla, seguida de un máximo relativo entre 250 y 350 m. El máximo de cobalto es especialmente pronunciado, llegándose a triplicar el valor medio obtenido en la capa de mezcla. Brulland (1983) y Jickells (1986) encontraron sendos máximos someros de cobalto, en la Corriente de California y en el Atlántico, respectivamente. Si se observa la distribución de la salinidad, estos máximos coinciden con el inicio de la estratificación de la columna de agua. Las clinas constituyen una auténtica barrera física al paso de material particulado y coloidal en químicas, produciéndose la acumulación de éstas en dicha zona, a lo largo del proceso de hundimiento desde las capas más superficiales. Como consecuencia se puede originar un incremento de las concentraciones de los metales en disolución debido a la remineralización de la materia particulada que los contiene. Además, regulan la productividad de la zona, controlando el afloramiento de aguas profundas, más ricas en nutrientes, hacia la capa fótica.

Otra posible explicación al máximo de cobalto podría venir dada por la presencia a esta profundidad de un mínimo en oxígeno, que produjera la eliminación del cobalto adsorbido sobre las partículas de MnO_2 . Sin embargo, no podemos confirmar esta posibilidad al carecer de los datos necesarios.

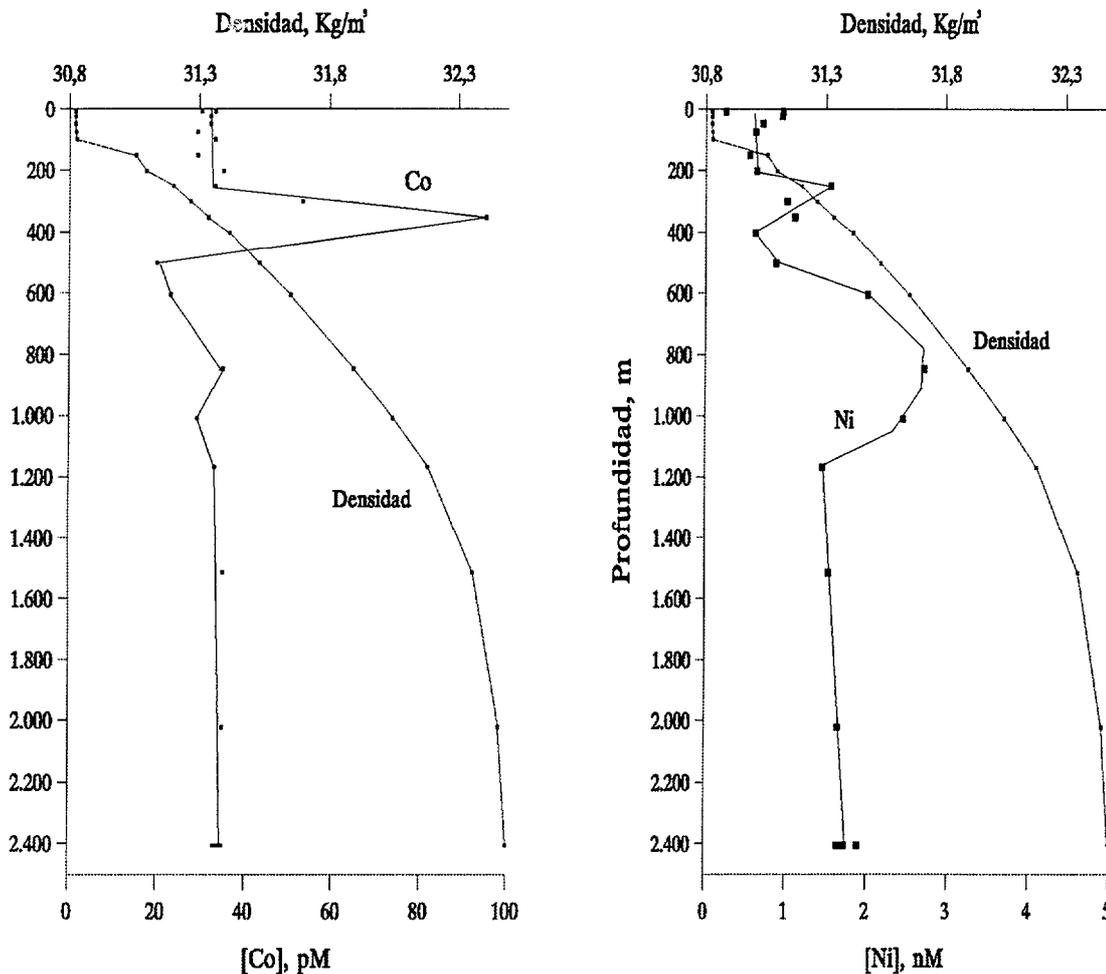


Figura 102. Distribuciones verticales de Ni, Co y densidad en la estación 1.

A mayores profundidades se observa un aumento para ambos metales; entre 600 y 1000 m para el cobalto y entre 600 y 1200 m para el níquel, siendo éste bastante más pronunciado. Estos máximos relativos se hallan situados en una zona de distribución vertical de la salinidad, quedando por

encima de la masa de agua mediterránea. A partir de los datos se puede sugerir la existencia de una acumulación de metales en la interfase de las dos capas, de manera que el agua mediterránea constituiría una barrera a la caída de materia en su migración vertical hacia el fondo, justificándose la mayor intensidad de la acumulación del níquel en función de su remineralización en profundidad.

Para explicar el máximo de níquel de 700-1000 m hemos de tener en cuenta el comportamiento biogeoquímico establecido para este metal, de eliminación en superficie al igual que los nutrientes y regeneración en profundidad. Este máximo, por lo tanto, podría ser causado por la remineralización de materia orgánica de aguas provenientes del afloramiento, y por tanto, ricas en materia orgánica y níquel. El cobalto, sin embargo, no presenta este máximo de forma tan acusada, debido quizá a que no es regenerado en profundidad, tal como ocurre con el níquel, sino que sufre un proceso de eliminación en profundidad, por adsorción sobre partículas de MnO_2 .

A partir de 1500 m, tanto la salinidad como la temperatura continúan disminuyendo de forma gradual, y el comportamiento de los dos metales es menos variable. El níquel presenta a partir de 1200 m, una ligera tendencia a aumentar. El cobalto presenta la misma tendencia, pero incrementando su concentración de forma más suave.

En términos generales, puede observarse que los valores superficiales de níquel oscilan entre 0.2 nM y 1 nM, aumentando hasta 1.8 nM a mayores profundidades. Esto concuerda con el comportamiento tipo nutrientes señalado para este metal. Sin embargo, a partir de la distribución del cobalto lábil, queda claro el aporte superficial, de origen eólico o por advección

lateral desde el afloramiento sahariano, que queda retenido en la haloclina. El comportamiento de eliminación en profundidad, descrito para éste no se observa en esta estación.

La concentración media de níquel lábil es 1.43 ± 0.8 nM y la de cobalto lábil es 35.4 ± 14 pM.

Estación 2

Situación: latitud 29N 41.728 longitud 13O 43.917

Fecha: 4-Febrero-1992

Hora: 01:30:36

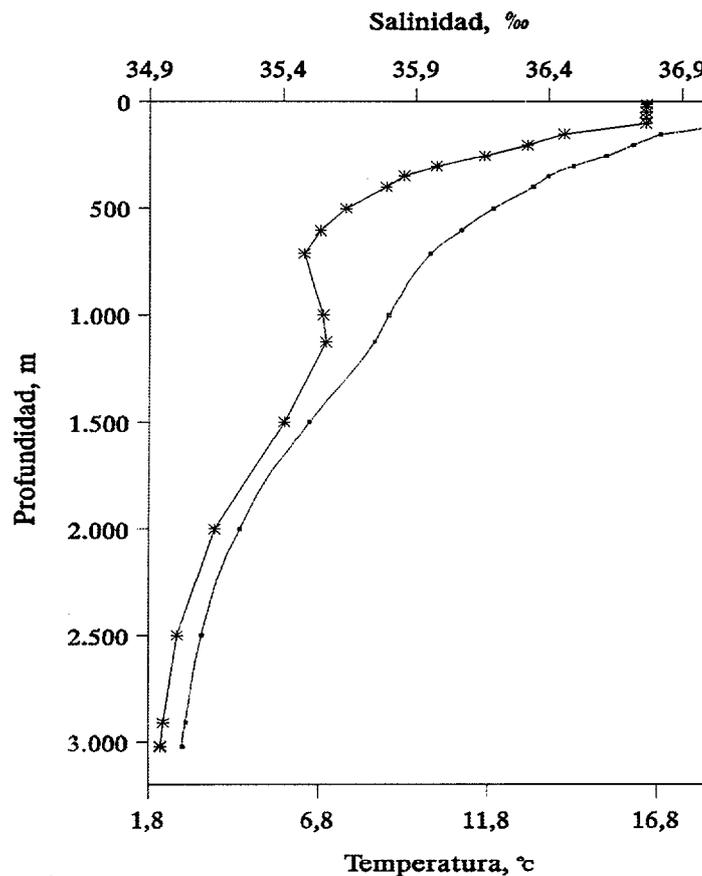


Figura 103. Distribución vertical de temperatura y salinidad, en la estación 2.

Como puede observarse en la Figura 103, en esta estación se reproduce la misma estructura hidrográfica observada en la anterior:

- 1º. Capa de mezcla hasta 150 m aproximadamente.
- 2º. La termoclina y la haloclina se extienden desde los 150 m de profundidad hasta 500 m.
- 3º. A partir de unos 700 m hasta 1500 m de profundidad, se puede apreciar un aumento importante de salinidad, y también un aumento, mucho menos acusado en la temperatura (observable sólo si se ajustan bien los márgenes de la representación gráfica), indicando la presencia de una masa de agua de origen mediterráneo, que parece constituir un amplio frente.

En esta estación se han medido las fracciones lábil y total de ambos metales. Con respecto al níquel y cobalto lábiles se observa un aumento importante de los niveles de ambos en la zona superior de la haloclina, presentado un máximo relativo de aproximadamente 2 nM para el níquel y 55 pM para el cobalto. En el interior de la haloclina vuelven a aumentar ligeramente los niveles de ambos metales. A partir de 1000 m, el cobalto mantiene una distribución bastante homogénea con la profundidad, mientras que el níquel aumenta ligeramente. Los perfiles obtenidos para esta estación se representan a continuación en la Figura 104. De manera similar a lo observado en la E1, puede deducirse que los dos metales se acumulan en las zonas de cambio brusco de salinidad, es decir, en las interfases que separa la capa de mezcla y la haloclina, y entre la zona más profunda de la haloclina y el frente de agua mediterránea.

Al observar la distribución de níquel y cobalto totales (Figura 105), se puede advertir que son bastante parecidas a las obtenidas para ambos metales sin irradiar (lábil). Desde el punto de vista teórico, se puede determinar indirectamente la distribución de metal complejado restando al metal total el metal lábil. En nuestro caso, es difícil extraer información de la distribución del metal complejado, debido a la semejanza entre las distribuciones de las fracciones lábil y total.

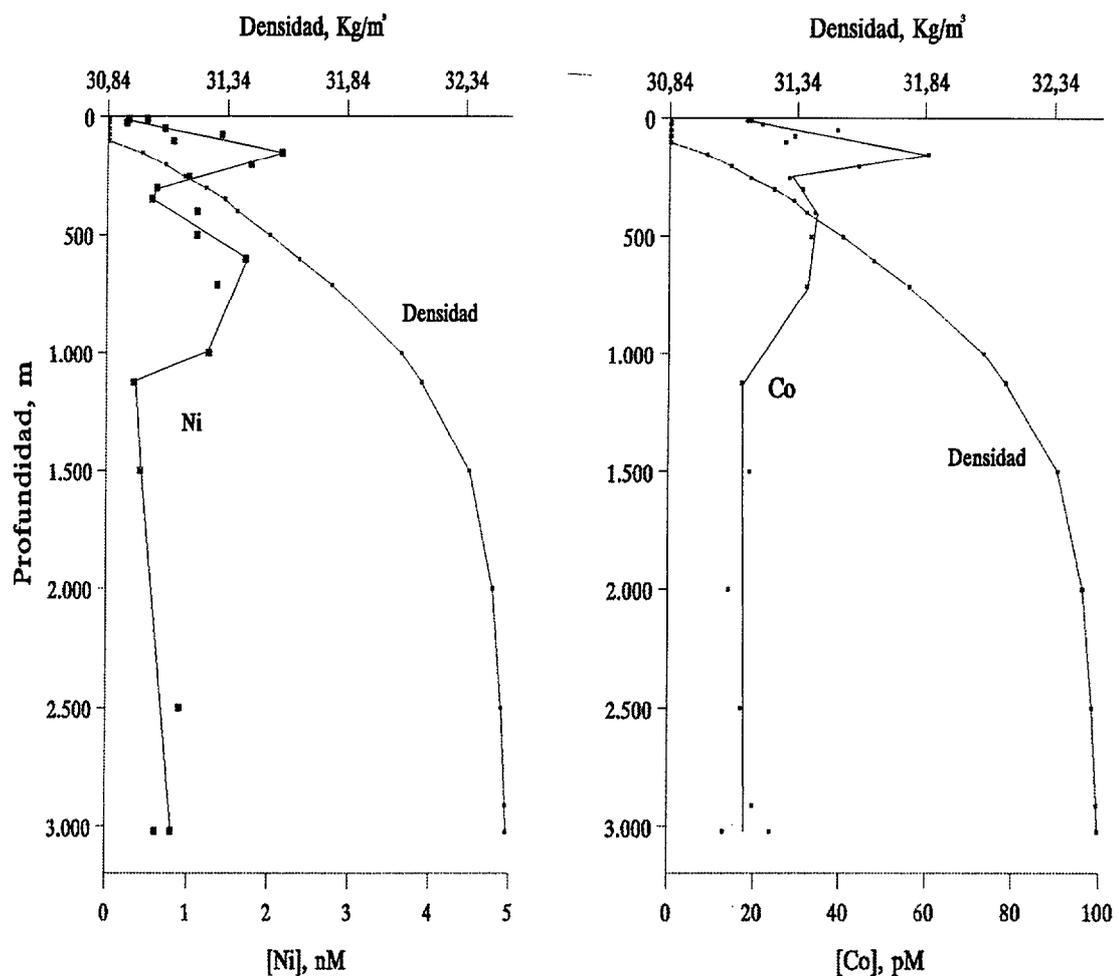


Figura 104. Distribución vertical de níquel lábil, cobalto lábil y densidad en la estación 2.

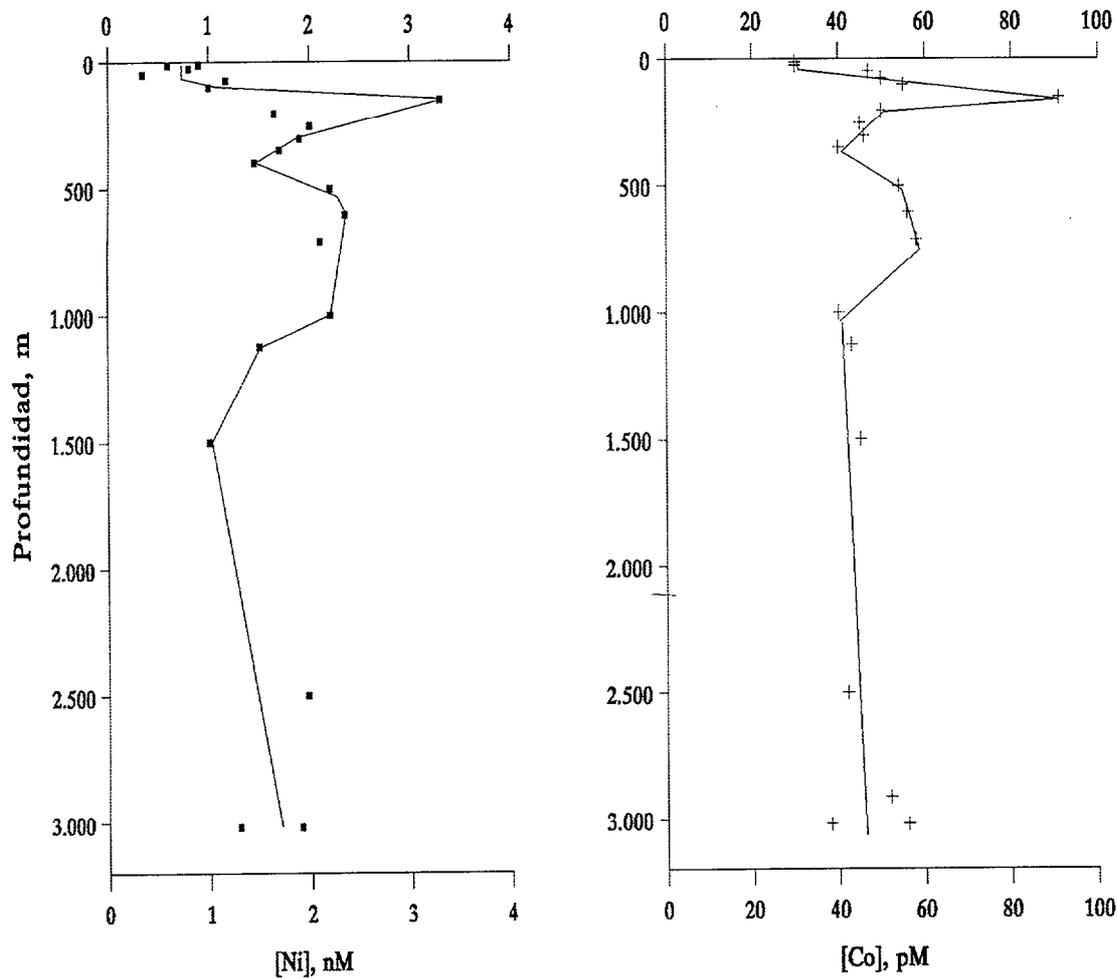


Figura 105. Distribuciones verticales de níquel y cobalto totales en la estación 2.

Pese a que la DMG tiene una muy alta constante de estabilidad condicional con ambos metales y se ha sugerido que puede desplazar prácticamente la totalidad de los ligandos naturales, se observan niveles significativamente superiores del metal total frente al lábil. El valor medio de níquel lábil es 0.926 ± 0.515 nM, y el del níquel total es 1.586 ± 0.68 nM. En el caso del cobalto, el valor medio de la fracción lábil es 26.97 ± 11.2 pM y el cobalto total es 47.52 ± 13 pM. La similitud de las distribuciones de ambas fracciones para los dos metales, tal como se puede

observar en las representaciones respectivas (Figuras 104 y 105), más que dar idea de la distribución vertical de la fracción de metal complejo, corrobora la exactitud y precisión del método de análisis desarrollado. El esquema de especiación empleado sólo es útil cuando existe una importante fracción de metal asociado a materia orgánica con la que exista una alta constante de estabilidad condicional.

Estación 8

Situación: latitud 29N 08.9 longitud 14O 17.17

Fecha: 5-Febrero-1992

Hora: 02:30:57

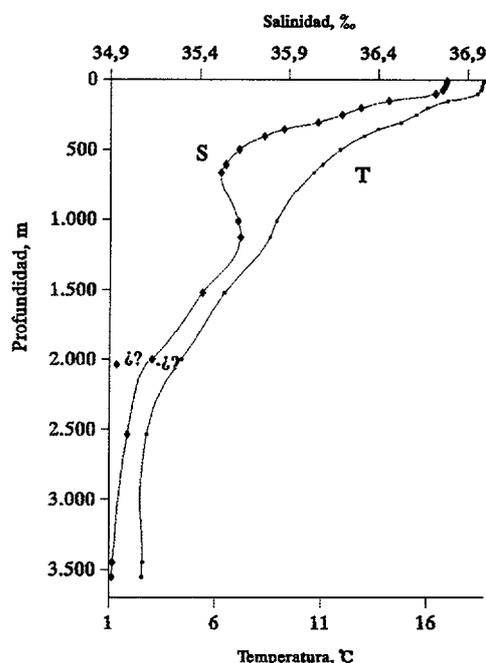


Figura 106. Distribución vertical de temperatura y salinidad, en la estación 8.

En esta estación se ha determinado la distribución de nutrientes

(fosfatos, nitrógeno en forma de nitritos más nitratos y silicatos), además de níquel y cobalto lábiles y totales.

La Figura 106 indica que la capa de mezcla alcanza los 150 m de profundidad, aproximadamente. A partir de aquí, la temperatura y, especialmente la salinidad, varían rápidamente hasta poco más de 500 m. A unos 1000 m el aumento en salinidad indica la presencia de masa de agua mediterránea, y a partir de 1500 m la disminución de salinidad es progresiva. A 2000 m aparece un punto errático debido a un fallo en el sistema de cierre de la roseta, de manera que la disminución brusca de la salinidad a esta profundidad no debe entenderse como debida a la presencia de una masa de agua de características diferentes.

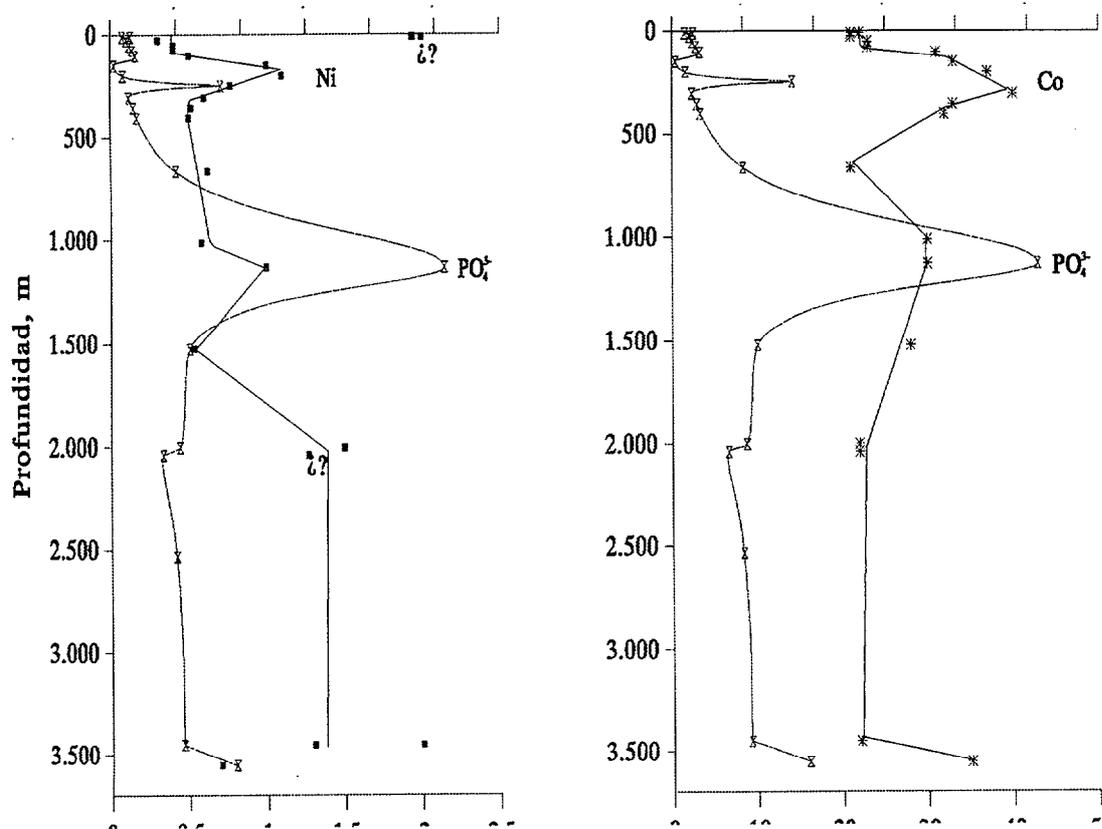


Figura 107. Distribución de níquel lábil, cobalto lábil y fosfatos en la estación 8.

En cuanto a la distribución de níquel y cobalto lábiles en esta estación, puede observarse un comportamiento similar, en términos generales, al visto en otras estaciones: aumento de los niveles de ambos metales alcanzando un máximo relativo a unos 250 m, de 40 pM de cobalto y 1 nM de níquel, aproximadamente (Figura 107). Estos máximos se repiten en la fracción total de ambos metales (Figura 108), y también en el nitrógeno (Torres Padrón, 1992, comunicación personal) y los fosfatos (Figura 107).

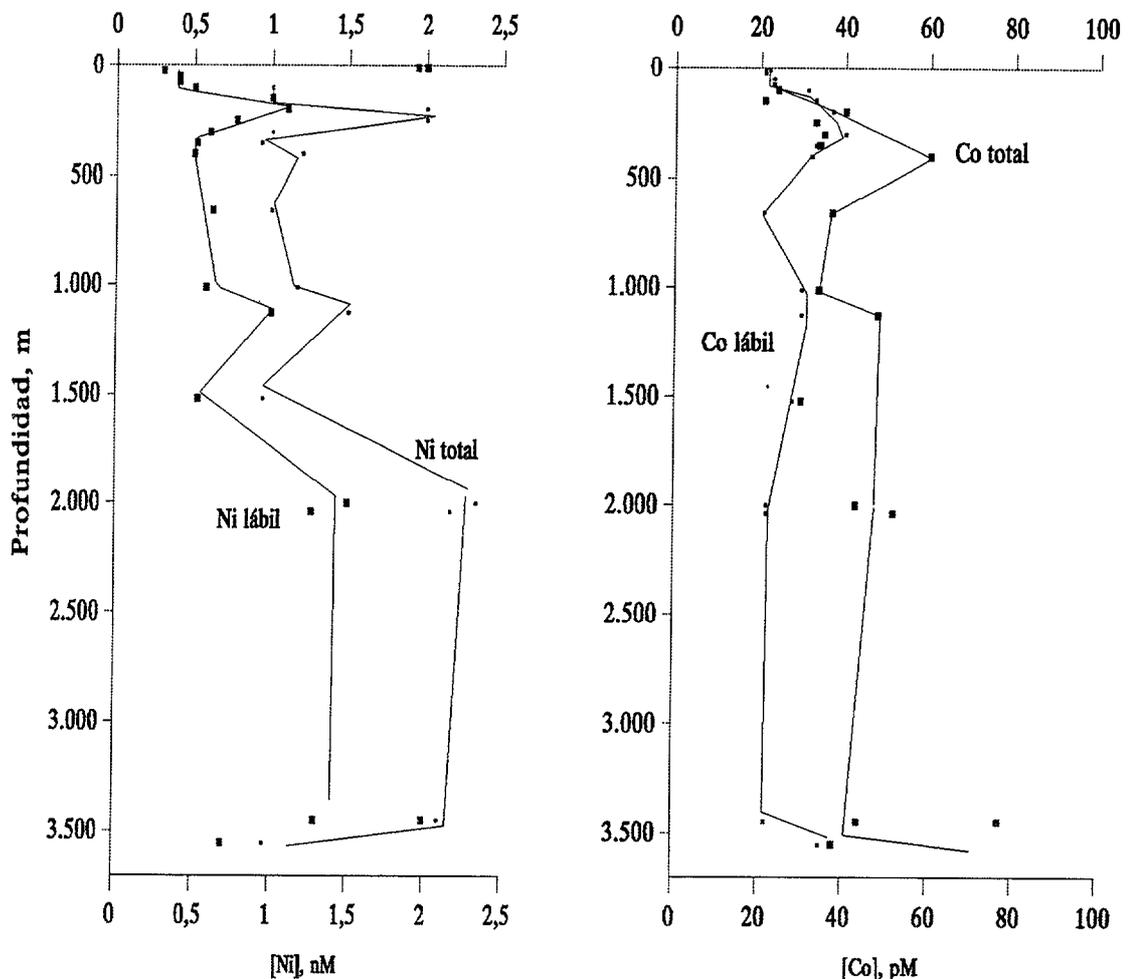


Figura 108. Distribuciones verticales de níquel lábil y total, y de cobalto lábil y total, en la estación 8.

A unos 1100 m de profundidad aparecen nuevos máximos relativos de ambas fracciones, lábil y total, de los dos metales y de los fosfatos. No ocurre lo mismo con el nitrógeno que presenta un aumento a unos 700 m y otro a unos 1500 m, manteniéndose prácticamente constante hasta los 3500 m. Los silicatos sólo presentan un máximo relativo a 1500 m.

A partir de 2000 m los datos de níquel y cobalto son erráticos y hay que tratarlos con precaución. Cabría esperar que presentaran una distribución vertical homogénea o con ligeras tendencias, tal como se ha observado en las demás estaciones de esta campaña.

Al comparar las distribuciones de la fracción lábil con la total, para cada metal, se puede advertir que, en términos genéricos, no difieren significativamente, apareciendo los máximos relativos de ambas fracciones en las mismas zonas. Así, la comparación de los perfiles de ambas fracciones puede servir, más para corroborar las distribuciones obtenidas que para extraer información acerca del comportamiento de la fracción del metal complejoado.

La concentración media de níquel lábil es 0.93 ± 0.5 nM y la de níquel total es 1.46 ± 0.5 nM. La concentración media de cobalto lábil es 27.4 ± 6 pM y la del total es 40.6 ± 13.4 pM.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que la distribución de los fosfatos parece estar más íntimamente ligada a la de los metales en estudio, que la de los silicatos y el nitrógeno. En el caso del níquel, está descrita la correlación de éste con los fosfatos en superficie, hasta 500 m. Sin embargo, según lo observado en esta campaña, dicha correlación parece extenderse al cobalto, incluso en profundidades superiores.

Estación 9

Situación: latitud: 29N 14.955 longitud: 15O 54.752

Fecha: 6-Febrero-1992.

Hora: 15: 18: 50.

La haloclina se extiende desde, aproximadamente 100 m hasta 500 m de profundidad. En esta zona, los niveles de ambos metales presentan máximos relativos de unos 15 pM de cobalto y de 2.2 nM de cobalto.

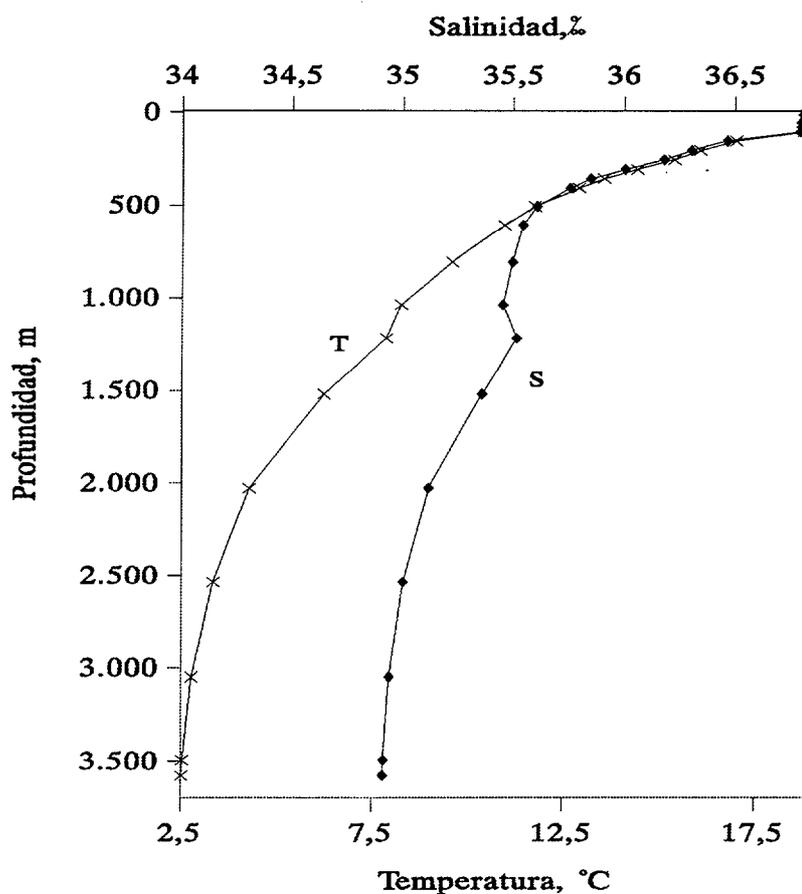


Figura 110. Distribución vertical de temperatura y salinidad en la estación 9.

Entre 500 y 1000 m hay una masa de agua en la que la salinidad varía más lentamente, y en la que se encuentra un máximo de cada elemento de unos 50 pM de cobalto y 4 nM de níquel. Estos máximos relativos se sitúan justo por encima de la masa de agua de origen mediterráneo, detectada por un claro aumento de la salinidad a 1200 m. De nuevo se puede pensar en la interfase entre masas de distintas características, como una zona de acumulación de metales.

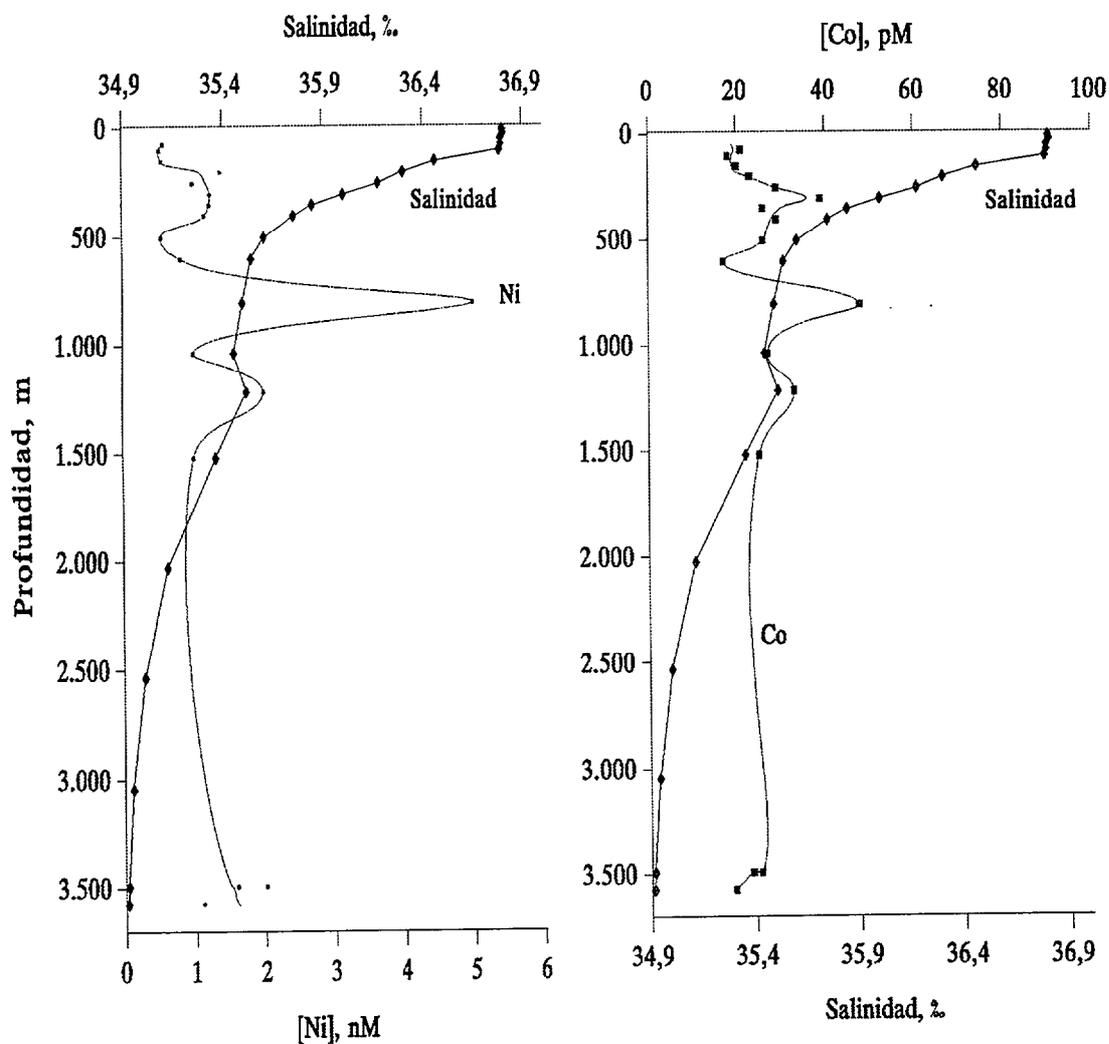


Figura 111. Distribución vertical de níquel y cobalto lábiles y salinidad, en la estación 9.

A 1200 m existe un pequeño aumento de los niveles de los dos metales, coincidiendo exactamente con la presencia del agua mediterránea. A partir de 1500 m, la distribución vertical de ambos metales varía muy poco hasta los 3500 m de profundidad. El valor medio de níquel lábil es 1.34 ± 1 nM y el del cobalto lábil es 26.35 ± 7.6 pM.

Estación 11

Situación: latitud 29N 19.0 longitud 16O 52.0

Fecha: 6-Febrero-1992

Hora: 18: 25: 52.

Como puede observarse en la Figura 112, la capa de mezcla se sitúa entre la superficie y los 150 m de profundidad, aproximadamente. La haloclina y la termoclina aparecen entre esta profundidad y 700 m.

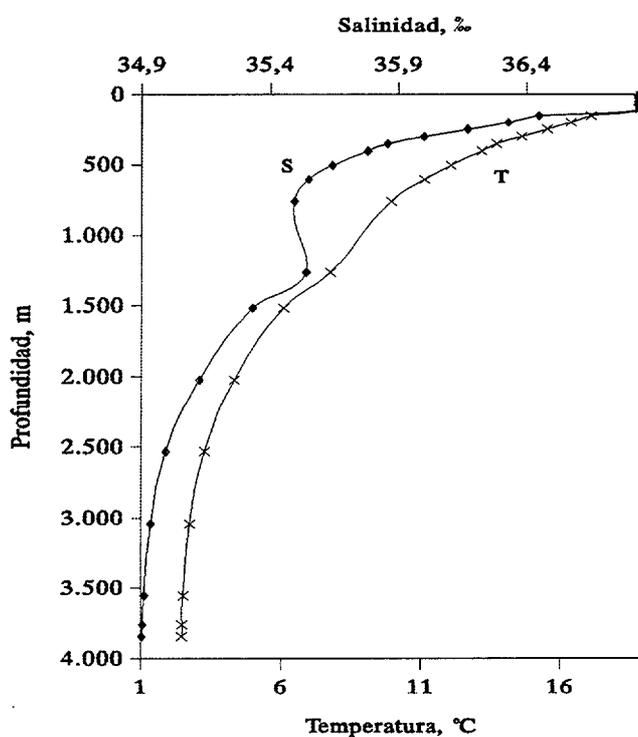


Figura 112. Distribución vertical de temperatura y salinidad, en la estación 11.

Entre 700 y 1500 m, se observa la perturbación de la salinidad que indica la presencia del agua de origen mediterráneo, y a partir de 1500 m, tanto la temperatura como la salinidad siguen disminuyendo progresivamente.

El níquel lábil presenta un comportamiento más acorde con lo descrito para este metal en el océano, aumentando desde superficie hasta unos 700 m de profundidad, con la presencia de máximos relativos más o menos importantes (Figura 113). Como puede observarse en la Figura 114, los silicatos también aumentan desde superficie, pero muestran dos máximos relativos, uno superficial, bien definido a 100 m y otro a 700 m.

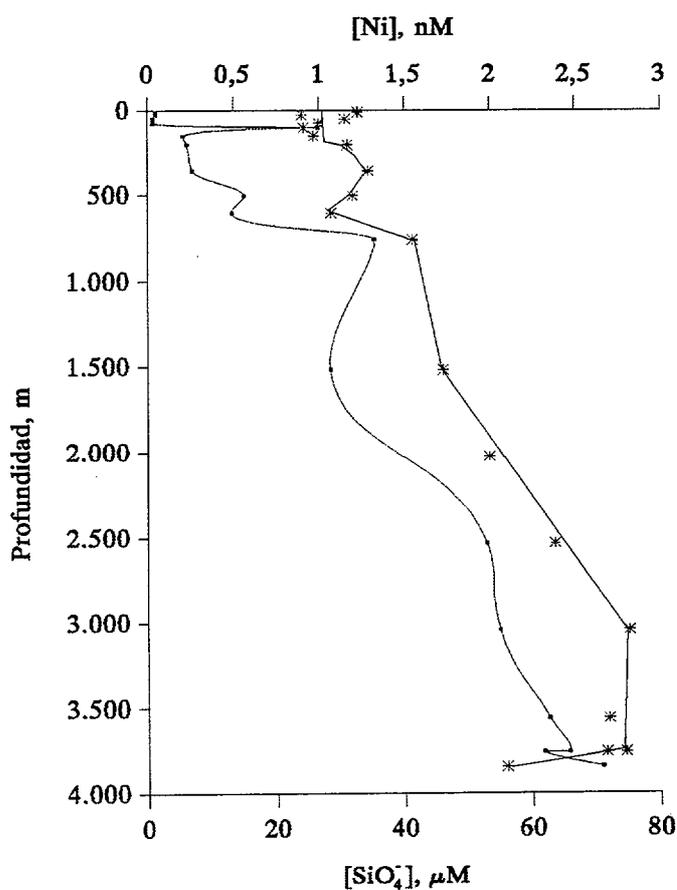


Figura 113. Distribución vertical de níquel lábil y silicatos, en la estación 11.

A partir de 700 m, el níquel sigue aumentando, hasta alcanzar una concentración de 2.5 nM a 3000 m.

Algo similar ocurre con los fosfatos, que presentan un máximo a unos 600 m. En el caso del nitrógeno, aumenta desde valores prácticamente despreciables en la capa de mezcla, hasta obtener un máximo definido alrededor de 500 m (Torres Padrón 1992, comunicación personal).

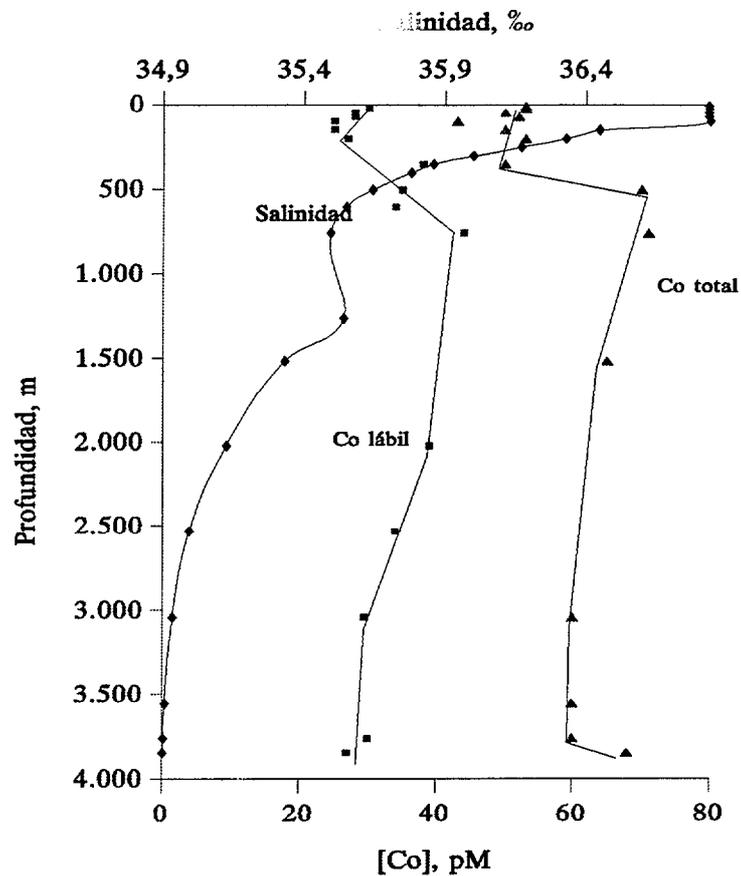


Figura 115. Distribución vertical de la salinidad, cobalto lábil y total en la estación 11.

El níquel total muestra un máximo acusado de 3 nM a 700 m, manteniendo aproximadamente este valor hasta 3800 m, mientras que el níquel lábil presenta un comportamiento muy similar al de los nutrientes

aumentando en profundidad, tal como hemos observado anteriormente. Sin embargo, la fracción lábil del cobalto, y algo menos la fracción total, disminuyen sus valores, como puede comprobarse en las siguientes gráficas.

Es de resaltar, la similitud de las distribuciones de la fracción total de los dos metales, como se puede observar en la Figura 116.

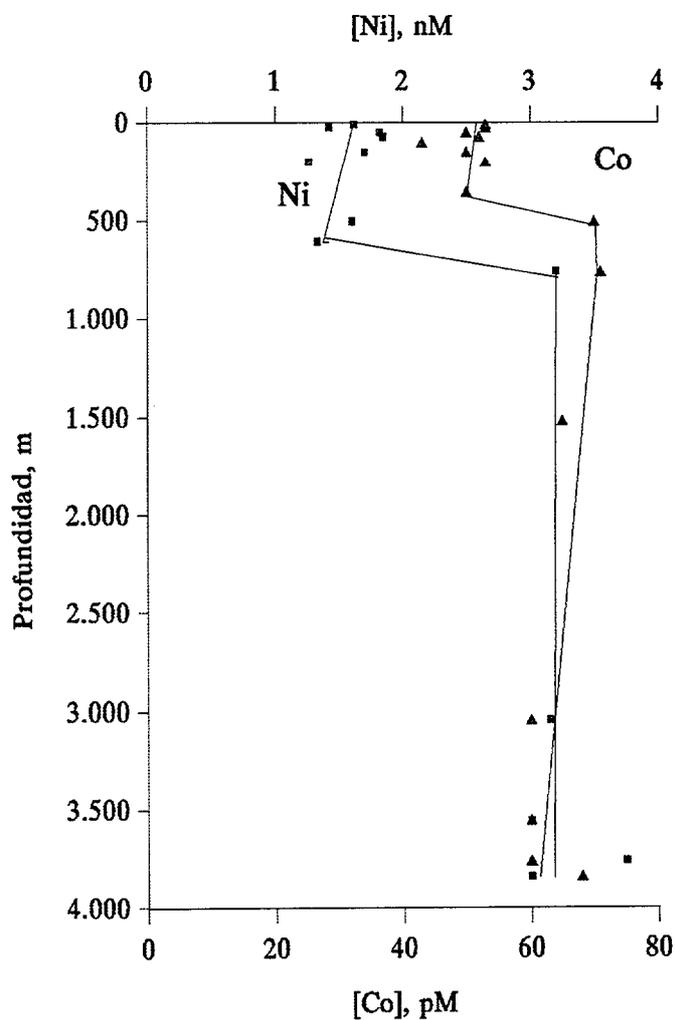


Figura 116. Distribución vertical de Ni y Co total, en la estación 11.

Ambos presentan un máximo importante a 500 ó 700 m, tal como ocurre con los tres nutrientes analizados. En esta zona se encuentra la zona superior de la masa de agua mediterránea. Quizá se puede explicar este hecho, por la acumulación en esta zona, de una ligandos orgánicos que pueden complejar los metales, aumentando así dicha fracción.

Observando las distribuciones verticales del níquel en esta campaña, se puede advertir que esta última estación es la única que presenta el esperado comportamiento de eliminación en superficie y regeneración en profundidad. No aparece el máximo subsuperficial, característico de las demás estaciones. El cobalto tampoco presenta dicho máximo, al menos de manera tan acusada como en las demás estaciones. Una posible explicación puede residir en el hecho de que esta estación sea la más alejada del afloramiento del Sáhara, adquiriendo características típicas de estaciones de mar abierto, preservadas del efecto de los filamentos de agua del afloramiento. Dichos filamentos pueden internarse en el Océano Atlántico, hasta unos 300 km, especialmente en la época en la que se realizó esta campaña (Febrero), debido al desplazamiento del Giro Noratlántico Subtropical hacia el oeste.

Níquel y cobalto en *Cystoseira abies-marina*

CAPITULO 4. Níquel y cobalto en *Cystoseira abies marina*.

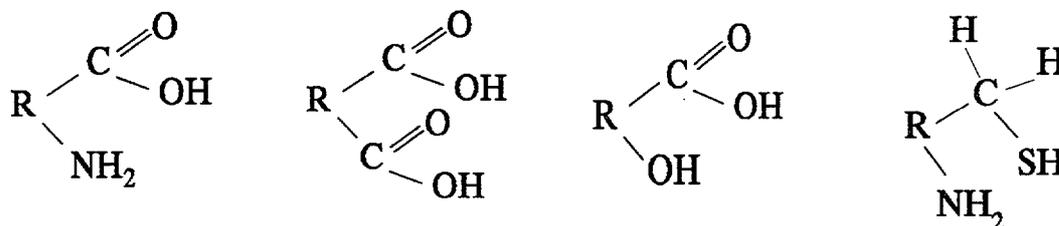
4.1. Introducción.

Las algas, tanto del fitoplancton como del bentos, constituyen la base de las cadenas tróficas de los ecosistemas acuáticos, por lo que son una importante vía de entrada de contaminantes hacia niveles superiores (Dongmann y Nürnberg, 1982). Además, los vegetales acuáticos cuentan con un aporte de minerales más constante que los de tierra, gracias a las mejores condiciones que presentan los ecosistemas acuáticos para la adsorción de los iones y al hecho de que constituyan una fuente más fiable de compuestos inorgánicos que los sistemas terrestres. Los factores de enriquecimiento de muchos iones en disolución, pueden llegar a valores de 1000 o más (Lunde, 1970).

Por otro lado, en medios acuáticos las distribuciones de metales pesados están fuertemente influenciadas por la presencia de material orgánico particulado. Las células fitoplanctónicas poseen una gran área superficial, que contiene varios grupos funcionales, con los que se pueden coordinar los iones metálicos. En el caso del níquel en ciertas microalgas, la adsorción podría deberse a grupos funcionales pertenecientes a mucopolisacáridos extracelulares (Wang & Wood, 1984). Este proceso se puede representar por la siguiente ecuación:



donde S representa un grupo funcional superficial bidentado (desprotonado), como por ejemplo:



En los océanos, la distribución de la mayoría de los metales traza está influenciada en gran medida, por el continuo hundimiento de material biológico particulado y su disolución parcial en aguas profundas (Whitfield y Turner, 1987).

En la división Phaeophyta (algas pardas) se considera que son los polisacáridos de la pared celular, que contienen alginatos y fucoidan, los responsables de la adsorción de metales a la superficie algal (Haugh y col., 1974) además de los compuestos polifenólicos que se encuentran en los fisoides internos (Smith y col., 1986). La adsorción de metales pesados a la superficie algal puede ser interpretada en términos de equilibrios de formación de complejos superficiales, descritos matemáticamente mediante equilibrios de adsorción, con isothermas tipo Langmuir (Xue y col., 1988) o bien tipo Freundlich (Wang & Wood, 1984).

Por otro lado, las algas constituyen uno de los grupos más utilizados como organismos indicadores de contaminación de los sistemas acuáticos (Bryan & Hummerstone, 1973, 1977; Campos y col., 1987), presentando las feofitas una marcada tendencia a acumular metales pesados (Seeliger y col., 1977), por lo que han sido seleccionadas preferencialmente como bioindicadores de este tipo de contaminación. En ellas, la adsorción de los metales se debe parcialmente a los polisacáridos de la pared celular, que

contienen alginatos (Haugh y col., 1974). Es importante resaltar que un bioindicador ofrecerá una imagen "integrada en el tiempo" de la biodisponibilidad del contaminante, más que de la concentración de éste *per se* en un momento dado (Phillips & Segar, 1986) y además, que la concentración del agente contaminante en el bioindicador no varía bruscamente, sino que lo hace sólo cuando la variación externa se mantiene durante mucho tiempo (Bryan, 1976). Para cuantificar la capacidad bioacumuladora de los elementos, Polikarpov (1966) definió el *factor de concentración*, como la relación entre la concentración del elemento en el organismo y la concentración del mismo en el medio en el cual el organismo vive.

Existe un modelo, generalmente aceptado, de adsorción de metales traza por parte de las algas, que tiene lugar en dos fases diferenciadas: en la primera, el proceso es rápido, la adsorción se produce de forma pasiva y reversible en puntos definidos de la superficie algal, dándose frecuentemente, un alto grado de selectividad para ciertos cationes (Nucho & Baudin, 1989). En una segunda fase, bastante más lenta, el metal es transportado activamente hacia el interior de la planta, a la cual queda unida de forma prácticamente irreversible (Davis, 1978; Williams, 1981; Harvey & Leckie, 1985, Nucho & Baudin, 1989). Una cinética de adsorción de este tipo concuerda con la observación establecida, de que los efectos tóxicos y fisiológicos de los metales pesados sobre las algas, dependen normalmente de la concentración del ión libre y no de la concentración total (Xue y col., 1988) justificando así, la importancia de los estudios de especiación metálica.

La bioacumulación de metales pesados en las algas depende de muchos factores, entre los cuales destacan: el biotopo en el que se encuentre, la estación del año, el estado fisiológico de la planta, la presencia

de epífitos, el grado de exposición al oleaje, el pH y salinidad del agua, el tipo de metal, su concentración y la forma química en la que se encuentre (Babich y col., 1978, Leland y col., Pihlar y col., 1981; Förberg y col., 1988, Skaard y col., 1974, Wang y Wood, 1984).

En las aguas someras del sublitoral del Archipiélago Canario, *Cystoseira abies marina* (Gmelin) C. Agardh (Fucales, Cystoseiraceae) es la especie dominante en la mayoría de las comunidades bentónicas de los fondos rocosas (Wildpret y col. 1982), formando campos submareales que juegan un importante papel en las cadenas tróficas litorales, como lugar de desarrollo de larvas de peces (Wildpret y col., 1987). Esta especie del género *Cystoseira* tiene un aspecto más o menos arborescente, es frondosa y muy ramificada, a menudo de gran talla (de algunas decenas de cm hasta un metro), y es fácilmente reconocible (Gil-Rodríguez, 1979). Se encuentra, esta especie típicamente macaronésica, marcando el límite de las mareas.

En el presente trabajo se presenta la evolución del contenido en níquel y cobalto en *C. abies marina*, así como la variación de su biomasa, en dos estaciones de la isla de Tenerife.

4.2. Características, toma y conservación de las muestras.

El material utilizado en este estudio fue recolectado en dos localidades de la Isla de Tenerife: el Prix (estación norte), caracterizado por ser una costa expuesta, con extensas poblaciones de *C. abies marina* y en el cual la influencia por vertidos industriales es prácticamente nula, (por lo que los niveles de concentración obtenidos en estas muestras se pueden considerar como naturales) y Güímar (estación sur), una zona más protegida, donde *C. abies marina* aparece sólo hasta unos pocos metros de

profundidad, debido al intenso ramoneo al que es sometida por el erizo *Diadema antillarum* PHILLIPPI. En esta última zona existe mayor riesgo de contaminación metálica por presencia de vertidos industriales, ricos en metales tales como Al, Pb, Cu, Ni, etc. Los muestreos se realizaron desde Octubre de 1989, hasta Noviembre de 1990.

Las poblaciones del alga se encuentran situadas en la zona submareal, a unos 5 m de profundidad. Para el estudio de biomasa, cada mes se tomaron aleatoriamente 5 muestras de una superficie de 50 x 50 cm, de diferentes asentamientos de *C. abies marina*. En dichos asentamientos la especie en estudio domina claramente, de manera que la contribución en biomasa de otras especies algales es mínima, inferior al 5%.

Para el estudio de contenidos metálicos se tomaron muestras bimensuales, de las plantas presentes en la cuadrícula de muestreo, se seleccionaron las muestras de *C. abies marina* que fueron desecadas a 80° C, durante 48 horas hasta alcanzar peso constante. Una vez secas, fueron envueltas en papel secante y guardadas en bolsas de plástico de cierre hermético, preservadas de la humedad y la luz, hasta el momento de la digestión ácida.

4.3. Digestión de las muestras.

En cuanto a los métodos de digestión de muestras biológicas, los más utilizados son cuatro, que comentamos a continuación:

- 1º. *Cenizado en seco*. Se utiliza un horno mufla, en el que se incrementa la temperatura gradualmente (durante unas 4 h) hasta llegar a unos 500 °C. El aumento gradual de la temperatura es importante con el

fin de evitar la ignición y consecuente pérdida de muestra. Se mantiene la temperatura de 500 °C durante unas 24 h y a las cenizas, una vez a temperatura ambiente, se les añade ácido, HNO₃ o HCl.

- 2º. *Digestión húmeda en bloque caliente.* Las muestras son dispuestas en tubos de cuarzo a los que se añade ácido (por ej. HNO₃) y se calientan en un bloque metálico, a 90° C durante 4 h. Si quedan residuos se añade más ácido y se repite el proceso.
- 3º. *Digestión húmeda a alta presión.* Es muy similar al anterior, aunque más efectivo, ya que se lleva a cabo a alta presión en recipientes cerrados. La temperatura se eleva a 90° C durante 30 min.
- 4º. *Digestión húmeda por microondas.* Se añade HNO₃, o una mezcla de ácidos a las muestras, que son calentadas durante 5 min. mediante la aplicación de microondas durante períodos suficientemente cortos para evitar la pérdida de analito, por el sistema de evacuación de gases.

Al comparar estos cuatro métodos de digestión Blust y col. (1988) han llegado a la conclusión de que este último es excelente para la disolución rápida de pequeñas cantidades de muestras biológicas.

Al revisar la bibliografía, se observa que existe una gran variedad de protocolos de mineralización de muestras biológicas, para el análisis de metales traza. Por ejemplo, Pihlar y col. (1981), proponen para el análisis de níquel en material biológico y alimentos, la adición de 0.2 ml de H₂SO₄ (98%) y 0.5-1 ml de HNO₃ (65%) a 0.1-1 g de muestra. Después de calentar a 150°C, se eliminan los restos de carbonatos mediante la adición de 0.5 ml

de H₂O₂ (30%). El proceso completo se realiza entre 15 y 30 s, por este método. Otros autores sugieren el uso de otras combinaciones de ácidos: HNO₃ (65%)/HClO₄ (70%), 7:3 en volumen (Försberg y col., 1988; Vas, 1987); HNO₃ / HClO₄ / H₂SO₄ , 2:2:1 en volumen (Runkel y col., 1972); HNO₃ / H₂O₂ (Zaroogian & Johnson, 1984).

El método elegido en el presente trabajo fue el de digestión húmeda por microondas, ya que siendo el más rápido, asegura la completa disolución de las muestras.

4.3.1. Tiempo y potencia de radiación empleados.

Se utilizaron períodos de 5 min. de duración máxima, a 700 W (100%) de potencia, entre los cuales se intercalaban 15 min. a 0% de potencia, para enfriar y así evitar pérdidas de analito. Tiempos de 10 s y 15 s al 100%, producían baja reproducibilidad, probablemente debido a la pérdida de parte de la muestra. Los contenedores tienen válvulas seguridad que se abren cuando la presión supera el valor de 830 kPa. Dado que el instrumento permite programar hasta 9 pasos, el tiempo total de irradiación al 100% de potencia fue de 25 min. Al repetir el ciclo completo una (50 min. de irradiación al 100%) y dos (75 min. al 100%) veces, se observó que no existían diferencias en cuanto a las concentraciones de níquel y cobalto determinadas, por lo que se consideró que un solo ciclo (25 min. al 100%), era suficiente para la mineralización completa de las muestras.

4.3.2 Disolución ácida.

Todos los ácidos empleados eran grado suprapur de ARISTAR para reducir al mínimo la contaminación. Se tomó una porción de alga (20 g)

completamente seca (después de 12 h a 100° C) y se fraccionó manualmente, para obtener una muestra promedio, representativa de las distintas partes de las plantas presentes en la muestra inicial. De ésta se tomaban porciones de 0.1-0.3 g con los que se estudiaba el efecto de diferentes combinaciones y proporciones de ácidos. En la siguiente tabla se muestra los diferentes tipos de mezclas oxidantes ensayadas, los volúmenes de cada componente y el peso muestra empleada.

Tabla 7. Mezclas oxidantes ensayadas.

Mezcla oxidante	V, ml	Peso del alga, g
HNO ₃ / HCl	2 : 1	0.1
	10 : 3	0.27
HNO ₃ / HClO ₄	3 : 1.5	0.1
HNO ₃ / HClO ₄ / H ₂ SO ₄	2 : 1 : 1	0.1
H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂	3 : 1.5	0.3
	2 : 1	0.1

Al comparar los resultados obtenidos a partir de las combinaciones estudiadas observamos que:

- * No es necesario utilizar 3 ácidos, ya que la muestras son totalmente digeridas utilizando sólo dos: HNO₃ / HClO₄
- * La cantidad de alga óptima a tratar es del orden de 0.2-0.3 g, ya que la reproducibilidad es mejor que con cantidades inferiores. Es conveniente secar y moler cantidades superiores (del orden de 10-20 g) para obtener resultados más representativos del conjunto de la población y de las diferentes partes de una misma planta.

- * Los peores resultados se obtuvieron con la combinación $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, ya que quedaron partículas, restos del material sin oxidar, y además se produjeron fuertes interferencias en la señal voltamétrica.
- * La combinación que mejor resultados proporcionó, en cuanto a reproducibilidad de las concentraciones de los metales y ausencia de partículas después de la digestión, fue la formada por $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$, por lo que para aplicarla a las muestras del presente estudio tomamos 0.25 g de la muestra, y le añadimos 4 ml y 2 ml de cada ácido, respectivamente. Después de la digestión, la disolución resultante era transferida a matraces aforados de plástico de 100 ml, de los que se extraía un alícuota de 10 ml, que después de neutralizado, era analizado por voltametría de alta velocidad.

4.4. Puesta a punto del método electroquímico de análisis.

Debido a las altas concentraciones de níquel (entre 75 y 230 nM) y cobalto (entre 7 y 80 nM) en las disoluciones resultantes, fue necesario modificar las condiciones analíticas, con respecto a las utilizadas en la determinación de los metales en aguas oceánicas.

- 1º. El tiempo de adsorción, se redujo, dadas las altas concentraciones metálicas, para evitar la posible saturación del electrodo, pasando de 30 s del método propuesto para agua de mar, a 5 ó 10 s en este caso. El potencial de adsorción fue -0.85 V. A este período de adsorción le siguió un período de quiescencia de 5 s al mismo potencial. Posteriormente se aplicó un potencial de limpieza del níquel de 1 s a -1 V y se comenzó el barrido a -0.85 V.

- 2º. La velocidad de barrido, se redujo ligeramente, debido a que el pico de níquel era demasiado alto y solía salirse de escala. Además, después de las adiciones estándar, se producía el solapamiento de las señales de ambos metales, por el incremento de las anchuras de pico de ambos. El tiempo de retardo entre la aplicación del incremento de potencial y la medida fue de 0.1 ms, el incremento de potencial fue de 3 mV. Considerando el tiempo de retardo (16 μ s) propio del sistema empleado y que el tipo barrido era la escalera, la velocidad de barrido resultante es de 25 V/s. Se podría disminuir aún más la velocidad de barrido y eliminar los inconvenientes ya mencionados. Sin embargo, a bajas velocidades, la eliminación de la interferencia del oxígeno, mediante resta de blancos era menos eficaz.
- 3º. Utilización de blancos. El empleo de blancos en estos análisis tiene un doble sentido. Por un lado, las medidas se hicieron en disoluciones sin purgar, por lo que se aplicaron blancos para la eliminación de las corrientes de fondo (del oxígeno y de capacitancia). Dichos blancos se obtuvieron sin DMG, siendo los restantes parámetros los mismos que los de las muestras. Por otro lado, también se emplearon blancos que, en el proceso de oxidación dieran idea de la contaminación introducida por los reactivos y el proceso en sí. El proceso que sufrieron fue exactamente el mismo que el de las muestras: se reservaron dos recipientes del microondas, en los que se introdujeron 4 ml de HNO₃ y 2 ml de HClO₄, sin muestra. El pH de la disolución a medir fue neutralizado con 500 μ l de NH₄ OH (Suprapur). Las concentraciones de níquel y cobalto obtenidas en los blancos fueron de 16 ± 2 nM y 0.55 ± 0.1 nM, respectivamente.
- 4º. Los reactivos utilizados fueron los siguientes: para la neutralización

se añadían unos 600 μl de NH_4OH al 35% (Suprapur), 100 μl de DMG 0.05M, 100 μl de Hepes 1 M (pH= 7.7) y 200 μl de NaNO_2 5 M. Las concentraciones se calcularon para los 11 ml de la disolución resultante, sustrayendo la contaminación introducida por el proceso de digestión, dada por los blancos.

4.5. Resultados y discusión: variación anual del contenido metálico de *C. abies marina*.

Drude de Lacerda y col. (1985) realizaron un estudio sobre la variación estacional de Cu, Cr, Cd, Zn, Co y Pb en diferentes especies de algas costeras del Brasil. En general, las mayores concentraciones de los diferentes elementos se encontraron en verano. La causa la atribuyen a las fuertes entradas fluviales de de material particulado que transporta metales adsorbidos sobre su superficie, ocasionadas por las fuertes lluvias de dicha estación.

Por otro lado, Sawidis y Voulgaropoulos (1986), estudiando la variación estacional de Fe, Co y Cu en *Ulva lactuca* y *Gracilaria verrucosa*, de la costa del Mar Egeo (Grecia), observaron que la máxima acumulación de Fe y Co se daba después del máximo anual de crecimiento.

Níquel y cobalto en *C. abies marina* de la estación sur.

Tal como se puede apreciar en la Figura 117 la concentración de cobalto en la estación sur varía entre los 0.17 ppm del mes de abril y los 1.47 ppm de agosto del mismo año. Este último valor es bastante mayor que la media obtenida para esta estación, que es 0.58 ppm. Estos niveles de cobalto en *C. abies marina* son superiores a los dados por Sawidis y

Voulgaropoulos (1986) para *Ulva lactuca* y *Gracilaria verrucosa* en el norte del Mar Egeo. Sin embargo, están dentro de los niveles aportados por Lunde (1970) para diferentes taxones de diversas localidades (contaminadas y no contaminadas) de Noruega y por Försberg y col. (1987) para *Fucus vesiculosus* del Archipiélago de Estocolmo. Drude de Lacerda y col. (1985), encontraron valores bastante más altos de cobalto en algas de la costa del sureste brasileño, con valores comprendidos entre 1.6 y 6 (ppm en peso seco) en *Ulva fasciata*, 2.4 y 6 ppm en *Sargassum filipendula*, 3.0 y 7.0 en *Spyridia clavata*, 3.0 y 9.2 en *Dictiopteris plagiogramma* y entre 2.1 y 13.5 en *Galaxaura marginata*.

Las concentraciones de níquel varían entre 1.9 ppm del mes de febrero del 90 y los 5.8 ppm de agosto del mismo año. La concentración media de níquel en esta estación es 2.93 ppm, valor que se encuentra dentro de los datos por Försberg y col. (1988) para *Fucus vesiculosus* en el archipiélago de Estocolmo.

La evolución temporal del contenido en níquel y cobalto en *C. abies marina* en esta estación presenta una pauta muy similar a la registrada para el aluminio (Gelado-Caballero comunicación personal, 1994). En la Figura 117 se representa de manera conjunta la evolución de estos dos metales y la biomasa.

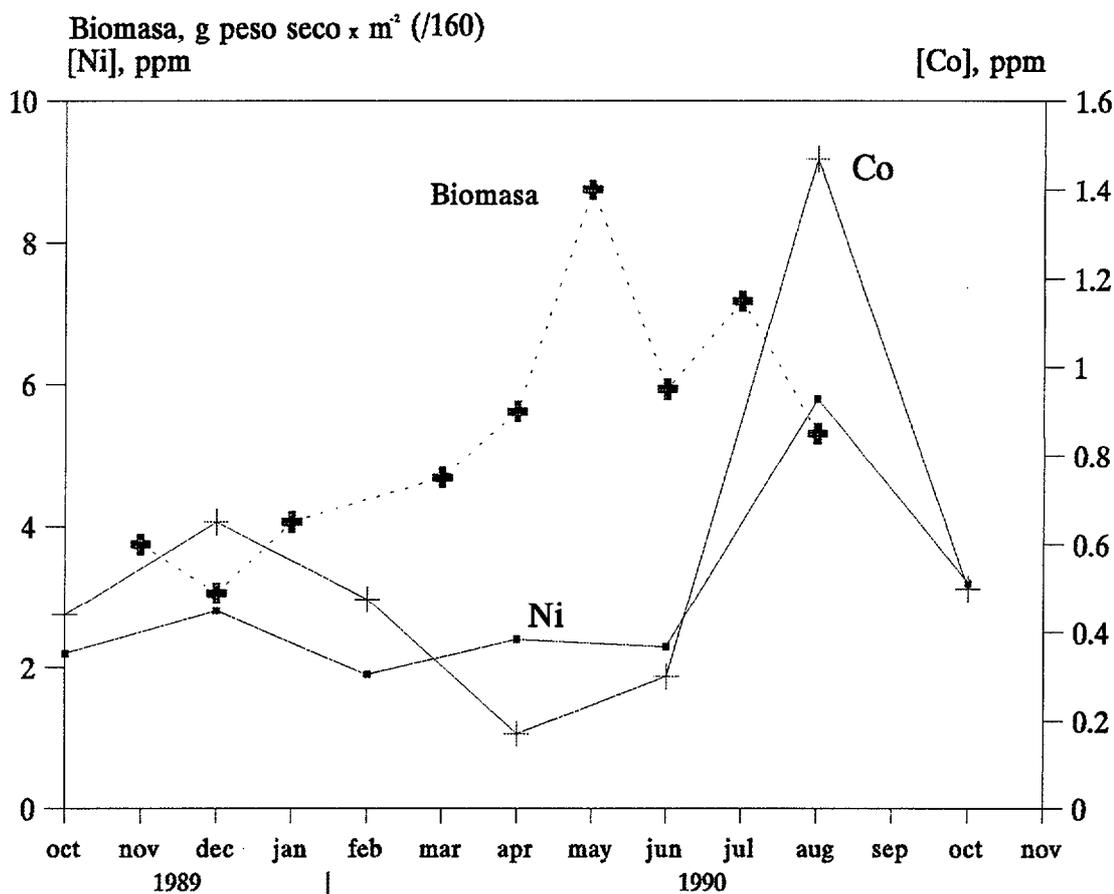


Figura 117. Evolución temporal de la concentración de Ni y Co en *C. abies marina*, y de la biomasa en la estación sur.

Tal como se puede apreciar en la gráfica se pueden diferenciar dos épocas diferentes:

- 1^a. En la primera existe un aumento de la concentración de los dos metales que comienza en octubre de 1989, llegando a ser máxima en diciembre del mismo año. Posteriormente estos valores descienden, alcanzando los niveles mínimos alrededor del mes de abril de 1990. La biomasa algal, sin embargo, presenta un mínimo que coincide con el máximo de contenido metálico. Dado que las partes viejas de la planta son las que presentan mayores niveles de metales (Försberg y

col. 1988), se podría pensar que la disminución en biomasa es debida, principalmente al desprendimiento de ramas apicales por efecto del oleaje, con menor contenido metálico, quedando sólo las partes más viejas que harían que la concentración metálica total sea mayor.

- 2^a. A partir del mes de abril, la concentración de níquel y cobalto empieza a aumentar, alcanzando el valor máximo en agosto de 1990. Con respecto a este máximo habría que tener ciertas precauciones, ya que es bastante superior a la media obtenida para la estación y además está determinado por una sola muestra, tomada dos meses después de la anterior. La eliminación de este valor cambiaría el aspecto de la gráfica sensiblemente, sin embargo, se puede observar que en cualquier caso, los niveles de níquel y cobalto no disminuyen en esta época sino que aumenta ligeramente. Habría sido especialmente interesante haber contado con una mayor definición de la gráfica en esta época. En esta segunda fase se presenta un máximo de biomasa en mayo del 90, disminuyendo en meses posteriores. Biomasa nueva significa mayor superficie sobre la que los metales pueden adsorberse. Las mayores concentraciones de níquel y cobalto se obtienen más tarde, en agosto. Cuando la biomasa empieza a disminuir, de nuevo a costa de las partes más nuevas de la planta, el aumento en la concentración metálica se hace más notorio, ya que quedan las partes más viejas y de mayor carga metálica. El desfase de varios meses, entre el máximo de biomasa y el de contenido metálico, puede ser debido a las bajas concentraciones de ambos metales en el agua de la zona (la concentración media estimada de níquel lábil es 0.85 nM y de cobalto lábil es 50 pM), que hacen que la adsorción sea un proceso bastante lento.

Níquel y cobalto en *C. abies marina* de la estación norte.

En esta estación el número de muestras analizadas es menor, debido a que el estado del mar imposibilitó en varias ocasiones el muestreo. Como se puede observar en la gráfica, no existen máximos fuertemente diferenciados de manera que los niveles metálicos se mantienen más constantes a lo largo del período estudiado. La concentración de níquel se sitúa entre 1.7 ppm y 2.4 ppm, aumentando desde marzo hasta julio de 1990, estabilizándose a un nivel inferior en agosto y noviembre. El cobalto presenta el mismo comportamiento, excepto en el valor de noviembre del 90, que aumenta de forma inesperada. Las concentraciones de cobalto en esta estación se sitúan entre 0.5 ppm y 0.8 ppm. El valor medio de la concentración de níquel es 2.069 ppm, algo inferior al encontrado para la estación sur, y el del cobalto es 0.6 ppm, que es ligeramente inferior al encontrado para dicha estación.

La evolución temporal del contenido metálico en *C. abies marina* en esta estación es similar al observado en la estación sur, en cuanto a la aparición de un máximo relativo de ambos metales en verano, justo después del máximo en biomasa algal (ésta ha sido dividida por 600 por razones de representación gráfica). Como se puede observar en la figura 118, de la misma manera que el máximo en biomasa es bastante menos acusado que en la estación sur, también el máximo en contenido de ambos metales es menos acusado en dicha estación.

El aluminio también presenta un máximo posterior al máximo de biomasa (Gelado-Caballero, 1994, comunicación personal).

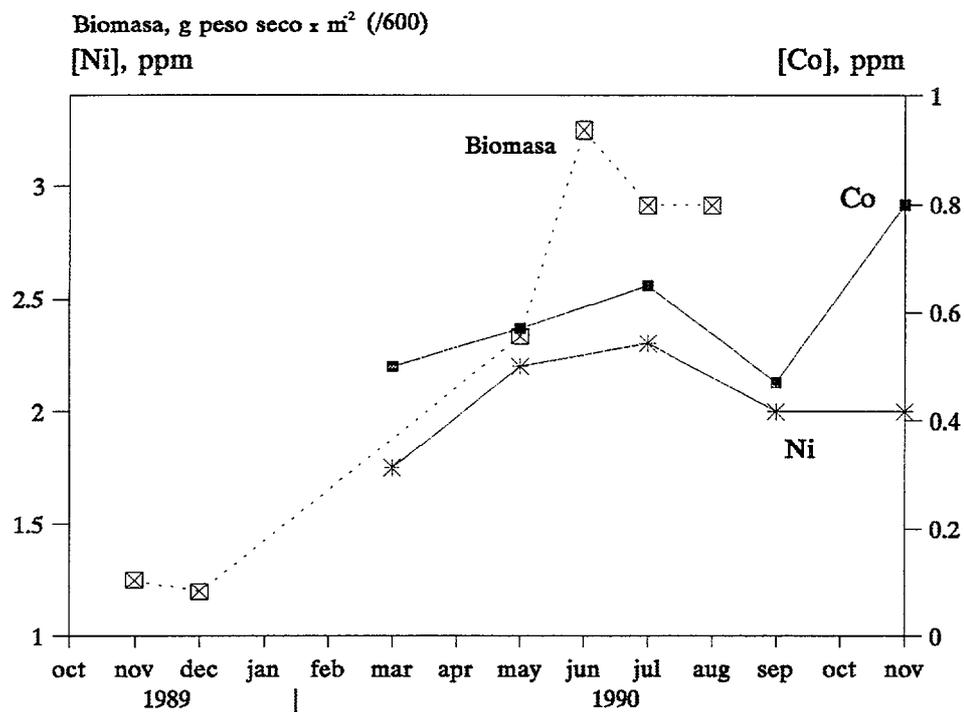


Figura 118. Evolución temporal de la biomasa (según Medina & Haroun, 1993) y el contenido en níquel y cobalto en la estación norte .

CONCLUSIONES

5. Conclusiones

En función de los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, destacamos como aportaciones fundamentales las siguientes:

- 1^a. Se ha puesto a punto un nuevo método electroquímico para la determinación conjunta de níquel y cobalto en agua de mar. Se basa en la formación de un complejo con DMG a una concentración de 5×10^{-4} M, utilizando un tampón de Hepes 1 M ($\text{pH} \approx 7.5$) que presenta sendos picos de reducción, proporcionales a las concentraciones de ambos metales.
- 2^a. La voltametría de reducción catódica de onda cuadrada para los complejos Ni-DMG y Co-DMG, presenta un límite máximo de velocidad de barrido en torno a 0.5 V/s. Por encima del mismo, la reducción de la especie electroactiva ocurre tanto en la cima como en la base del pulso, por lo que la diferencia resultante carece de interés desde el punto de vista electroanalítico. A velocidades superiores se debe utilizar barridos de potencial en forma de escalera.
- 3^a. El incremento de la velocidad de barrido cuando se utiliza la perturbación en escalera produce un aumento de la relación de corrientes faradaicas con respecto a las de capacitancia, así como un desplazamiento de los picos hacia potenciales más negativos y un ensanchamiento de los mismos. A velocidades superiores a 100 V/s el ensanchamiento de los picos y el incremento de las corrientes de capacitancia desfavorecen las condiciones de análisis. Todos estos fenómenos son consecuencia de la caída óhmica a alta velocidad.

- 4^a. Aplicando el potencial de limpieza y la substracción de blanco adecuados, se puede determinar trazas de cobalto (0.1 nM) en disoluciones con altas concentraciones de níquel (μM).
- 5^a. La utilización de la voltametría de redisolución catódica de alta velocidad para la determinación de níquel, cobalto, o ambos metales a la vez, proporciona una mejora notable en la sensibilidad y la reducción del tiempo de análisis con respecto a las técnicas electroquímicas convencionales con barridos a baja velocidad.
- 6^a. Se han desarrollado las condiciones para la determinación de níquel y cobalto en agua de mar en muestras no purgadas. El método es bastante sencillo, rápido y fiable, de manera que se aplica una substracción de blanco que elimina las interferencias de la onda de reducción del oxígeno y de las corrientes de capacitancia. Las ventajas más importantes que presenta son la reducción del tiempo de análisis y la simplificación del equipo, lo cual lo hace especialmente interesante para determinaciones a bordo de buques oceanográficos.
- 7^a. La agitación de la disolución durante la reducción de la especie electroactiva no incorpora ruido en las determinaciones a alta velocidad. En estas condiciones es posible prescindir del tiempo de quiescencia. Esta característica es aplicable a la determinación de níquel y cobalto en sistemas de flujo continuo tal como la cromatografía líquida.
- 8^a. El método que se propone reduce de forma considerable el ruido originado por vibraciones y agitación mecánica, típica de los buques oceanográficos. Además, la minimización en el tiempo total de

análisis y la reducción del equipo de análisis, son especialmente importantes a la hora de aplicar la técnica a bordo de dichos buques.

- 9^a. Se han establecido las distribuciones de níquel y cobalto en aguas superficiales próximas a la Isla de Gran Canaria, mostrando que el cobalto experimenta notables gradientes de concentración en las zonas afectadas por los núcleos ciclónicos y filamentos de aguas frías procedentes del afloramiento sahariano. Para el níquel no se observa una relación sistemática de la concentración con estas estructuras oceanográficas.
- 10^a. Los perfiles verticales de ambos metales en la columna de agua se asemejan en muchos aspectos, en contra de lo que cabría esperar, a partir de su comportamiento en el Atlántico y Pacífico. Se deduce por tanto, que en regiones muy activas, desde el punto de vista oceanográfico como es el borde oriental del Atlántico Central, las pautas de comportamiento establecidas para estos metales pueden ser alteradas. La influencia que estas zonas pueden presentar en los balances geoquímicos de los metales a escala oceánica, deben pues ser considerados y estudiados en detalle.
- 11^a. La variación temporal de níquel y cobalto en *Cystoseira abies marina* está condicionada principalmente, por el ciclo anual de aumento y disminución de la biomasa algal. Así, un aumento en biomasa conlleva un aumento en la concentración del metal, después de un cierto tiempo de retardo. Su utilización como indicadores biológicos de la concentración del metal en disolución debe incorporar un detallado estudio de las variaciones naturales causadas por el propio ciclo anual de las especies algales.

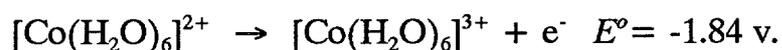
ANEXO

ANEXO. Química de óxido-reducción del cobalto.

Los procesos redox afectan la geoquímica de muchos elementos en el océano, sin embargo, atribuir la distribución de estos elementos en la columna de agua y en los sedimentos a un proceso redox específico no es tarea sencilla, porque intervienen además procesos de otra naturaleza (Moffet, 1990).

Existen varios metales a los que afectan las condiciones redox del medio en el que se encuentran, por ejemplo, el hierro, el cromo, el manganeso, el cobre y el cerio. La determinación de su estado de oxidación puede ser de gran ayuda como trazador de las condiciones redox de dicho medio.

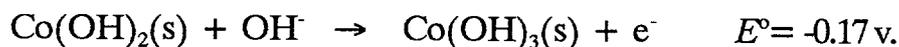
El cobalto, en su química acuosa ordinaria, se presenta en dos estados de oxidación importantes: Co^{2+} y Co^{3+} . En disoluciones acuosas que no contengan agentes complejantes, la forma de Co^{3+} está poco favorecida:



aunque en presencia de agentes complejantes, tal como el NH_3 , que forma complejos estables con Co^{3+} la estabilidad de éste aumenta considerablemente:



Además, el ión trivalente es más estable en medio básico que en medio ácido:



La forma de Co^{3+} será estable respecto a la de Co^{2+} , sólo cuando tome parte de la estructura de complejos. En general, todos los complejos conocidos de Co^{3+} son octaédricos, y suelen ser sintetizados a partir de la oxidación de Co^{2+} en disolución, mediante oxígeno gaseoso o peróxido de hidrógeno, (Cotton y Wilkinson, 1972).

Donat y Bruland (1988) obtuvieron valores de cobalto (II), inferiores a los acreditados para las aguas de referencia CASS-1 y NASS-1 (National Research Council, Canada). Al añadir un agente reductor como el NaBH_4 obtuvieron los niveles de concentración esperados. Este efecto fue atribuido por los autores, al proceso de oxidación del Co^{2+} a Co^{3+} .

En aguas superficiales de los océanos, debido a la acción solar y a la existencia de materia orgánica, se producen cantidades no despreciables de agentes oxidantes, como O_2 y H_2O_2 (Zafiriou, 1977; Zika, 1981). Por otro lado, la acción bacteriana ha sido señalada como posible responsable de la oxidación del Ce(III) a Ce (IV), lo cual origina un máximo superficial pronunciado de dicho metal, de manera muy similar al que presenta el manganeso (Moffet, 1990), y el cobalto. Además, Burns (1965), mediante consideraciones termodinámicas, llega a la conclusión de que el cobalto puede ser oxidado a Co(OH)_3 en agua de mar, bajo ciertas condiciones, como son ambientes oxidantes y una concentración en disolución de cobalto, igual o superior a $1.3 \times 10^{-8} \text{ M}$, la cual puede darse en fondos basálticos.

Los complejos metálicos de elementos como Cu(II) y Co(II) son considerados lábiles, mientras que los complejos de Cr(III), Fe(III) y Co(III)

son inertes (Hanck y Dillard, 1977). La oxidación del cobalto presente en complejos orgánicos naturales puede constituir una vía de eliminación del metal, dada su baja reactividad.

En los océanos, la distribución vertical del cobalto, más ampliamente aceptada es similar a la del manganeso, y se caracteriza por la existencia de enriquecimientos superficiales, debidos a entradas desde los continentes, y eliminación en profundidad, por adsorción sobre partículas de MnO_2 (Knauer *et al.*, 1982). Este comportamiento ha sido atribuído a la adsorción preferencial del cobalto sobre partículas de MnO_2 (Murray, 1975) y a la posterior oxidación de Co^{2+} , adsorbido sobre óxidos de Mn (Burns, 1976). Aunque se ha sugerido la posibilidad de que los microorganismos puedan oxidar el Co^{2+} , mediante consideraciones termodinámicas (Zajic, 1969), existen pocas pruebas de tal mediación (Lee and Fisher, 1993, 1993-bis). Una importante consecuencia de la oxidación bacteriana del cobalto, es la explicación de Lee y Fisher (1993-bis), a la eliminación del elemento en profundidad, en su distribución vertical en el mar: la adsorción del metal sobre las partículas no se da de forma pasiva, sino mediada directamente por microorganismos. Variando las relaciones entre las concentraciones de Mn y Co, llegan a la conclusión de que la formación de cobalto particulado está influenciada directamente por la actividad microbiana, más que por la adsorción del cobalto a las partículas de MnO_2 o la oxidación de éste por dichas partículas.

BIBLIOGRAFIA

7. Bibliografía.

Acebal, S.A., Rebello, A.L. (1983). Studies on the anodic stripping voltammetry of lead in polluted estuarine waters. *Anal. Chim. Acta*, **148**, 71-78.

Ahmed, S. and Evans H. (1960). Cobalt: a micronutrient for the growth of soybean plants under symbiotic conditions. *Soil Science*, **90**, 205-210.

Andrieux, C.P., Garreau D., Hapiot P. and Savéant, J.M. (1988). Ultramicroelectrodes: Cyclic voltammetry above one million $V s^{-1}$. *J. Electroanal. Chem.*, **248**, 447-450.

Andrieux, C.P., Garreau, D., Hapiot P., Pinson, J. and Savéant, J.M. (1988). Fast sweep cyclic voltammetry at ultra-microelectrodes. Evaluation of the method for fast electron-transfer kinetic measurements. *Electroanal. Chem.*, **243**, 321-335.

Arístegui, J.; Sangrá, P.; Hernández-León, S.; Cantón, M.; Hernández-Guerra, A.; Kerling, J.L. (1994). Inland-induced eddies in the Canary Inlands. *Deep-Sea Res.*, **43**.

Arístegui, J.; Hernández-León, S.; Gómez, M.; Medina, L.; Ojeda, A. y Torres, S. (1989). Influence of the north trade winds on the biomass and production of neritic plankton around Gran Canaria island. *Topics Mar. Biol.*, **53** (2-3): 223-229.

Armi, L. and Zenk, W. (1984). Large lenses of high saline Mediterranean Waters. *J. Phys. Oceanogr.*, **14**, 1560-1576.

Armi, L.; Hebert, N.; Oakey, J.; Price, P. ; Rosby, T. and Ruddick, B. (1989). Two years in the life of a Mediterranean salt lens. *J. Phys. Oceanogr.*, **19**, 354-370.

Babich, H. & Stotzky, G. (1978). Effects of cadmium on the biota: Influence of environmental factors. *Adv. Appl. Microbiol.*, **23**, 55-117.

Barker, G.C. *Anal. Chim. Acta*, **1958**, 18, 118.

Batley, G.E., Florence, T.M. *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 1962.

Batley, G.E., Florence, T.M. *Anal. Lett.*, **1976**, 9, 379.

Batley, G.E., Farrar, Y.J. *Anal. Chim. Acta*, **1978**, 99, 283.

Batley, G.E., Florence, T.M. *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 55, 23.

Bender, M.L. and Gagner, C. (1976). Dissolved Copper, Nickel and Cadmium in the Sargasso Sea. *J. Mar. Res.*, **34**, 327-339.

Bewers, J.M. and Yeats, P.A. *Nature*, **1977**, 268, 595-598.

Blust, R.; Van der Linden, A.; Verheyen, E. & Decler, W. (1988). Evaluation of microwave heating digestion and graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source background correction for the determination of iron, copper and cadmium in brine shrimp. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**, 387-393.

Bobrowski, A. (1990). Determination of adsorptive stripping voltammetry

using cobalt(II)-nioxime-nitrite catalytic system. *Analytical Letters*, **23**(8), 1487-1503.

Bobrowski, A. and Bond, A.M. (1992). Exploitation of the nitrite catalytic effect to enhance the sensitivity and selectivity of the adsorptive stripping voltammetric method for the determination of cobalt with dimethylglyoxime *Electroanalysis*, **4**, 975-979.

Bobrowski, A. (1989). Polarographic methods for ultratrace cobalt determination based on adsorption-catalytic effects in cobalt(II)-dioxime-nitrite systems. *Anal. Chem.*, **61**, 2178-2184.

Bobrowski, A. and Bond, A.M. (1991). Catalytic adsorptive stripping voltammetry determination of cobalt as an α -benzil dioxime complex in the presence of an extremely large excess of zinc. *Electroanalysis*, **3**, 157-162.

Bonnelli, J.E., Taylor, H.E., Skogerboe, R.K. *Anal. Chim. Acta*, **1980**, 118, 243.

Boyle, E.A., Husted, S.S. and Jones, S.P. (1981). On the distribution of copper, nickel and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific oceans. *Journal of Geophysical Research*, **86**, 8048-8066.

Brainina, KH Z. *Talanta*, **1971**, 18, 513.

Brihaye, C., Duyckaerts, G. *Anal. Chim. Acta*, **1983**, 146, 37.

Brown, T.F., Brown, S.D. *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 1410.

Bruland, K.W., and Franks, R.P. Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western North Atlantic. En: *Trace metals in sea water*. Ed: C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg, Plenum Press, New York, pp. 395-414.

Bruland, K., Franks, R.P., Knauer, G.A. & Martin, J.H. (1979). Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the ng per liter level in seawater. *Anal. Chim. Acta*, **105**, 233-245.

Bruland, K. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. (1980). *Earth and Planetary Science Letters*, **47**, 176-198.

Bryan, G.W. (1976). Some aspects of heavy metal tolerance on aquatic organisms, en *Effects of pollutants on aquatic organisms*. Cambridge University Press, **2**, 7-34.

Bryan, G.W. & Hummerstone, L.G. (1973). Brown seaweed as an indicator of heavy metals in estuaries in south-west England. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* **53**, 705-720.

Bryan, G.W. & Hummerstone, L.G. (1977). Indicators of heavy-metal contamination in the Looe Estuary (Cornwall) with particular regard to silver and lead. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **57**, 75-92.

Burns, R.G. (1965). Formation of cobalt (III) in amorphous $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ phase of manganese nodules. *Nature*, **205**, pag. 999.

Burns, R.G. (1976). The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 95-

102.

Burton, J.D. and Staham, P.J. En "Trace metals as tracers in the ocean". Ed. H. Charmoc, J.E. Lovelock, P.S. Liss and M. Whitfield. Princeton University Press, New Jersey. 1988.

Campos, M.; Galindo, L.R.; Gil Rodríguez, M.C.; Hardisson, A. y Lozano, G. (1987). Niveles de concentración de metales pesados en algas marinas bentónicas del litoral de la Isla de Tenerife (Islas Canarias). I, Cu, Zn y Fe. *Rev. Toxicol.*, 4, 73-81.

Clem, R.G., Hodgson, A.T. *Anal. Chem.*, 1978, 50, 102.

Copeland, T.R., Osteryoung, R.A., Skogerboe, R.K. *Anal. Chem.*, 1974, 46, 2093.

Cotton, F.A. and Wilikinson, G (1972). In "Advanced Inorganic Chemistry". Interscience Publishers New York N. Y. pag. 721.

Coyle, C.L. and Stiefel, E.I. In: The bioinorganic chemistry of nickel. (1988). Edited by: Jack R. Lancaster. 1-26.

Cukrowski, I., Cukrowska, E., Sykut, K. *J. Electroanal. Chem.* 1981, 125, 53

Chen, H. and Neeb, E. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, 320, 334.

Daday, A.; Mackerras, A.H. and Smith, G.D. (1988). A role for nickel in cyanobacterial nitrogen fixation and growth via cyanophycin metabolism. *Journal of General Microbiology*. 134, 2659-2663.

Danielsson, L., Magnusson B., Westerlund S. (1978). An improved extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Analytica Chimica Acta*, **98**, 47-57.

Davis, A.G. (1978). Pollution studies with marine plankton. Part II. Heavy Metals. *Adv. mar. Biol.*, **15**, 381-508.

DeAngelis, T.P., Bond, R.E., Brooks, E.E., Heineman, W.R. *Anal. Chem.* **1977**, **49**, 1972.

Donat, J.R., Bruland, K.W.: Direct determination of dissolved cobalt and nickel in seawater by differential pulse cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection of cyclohexane-1,2-dione dioxime complexes. (1988). *Analytical Chemistry*, **60**, 240-244.

Dongmann, G. and Nürnberg, H.W. (1982). Observations with *Thalassiosira rotula* (Meunier) on the toxicity and accumulation of cadmium and nickel. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **6**, 535-544.

Dorta Antequera, P. (1991). Características climatológicas de las olas de calor estivales en el Archipiélago Canario. *Alisios*, **1**, 7-20.

Fedosev, A. (1970). Gesotrophic circulation of surface waters on the shelf of North-West Africa. *Rap Proces-Verbaux Reunions CIEM*, **159**, 32-37.

Fiekas, V.; Elken, J.; Muller, T.J.; Aitsam, A. and Zenk, W. (1992). A view of the Canary Basin thermocline circulation in winter. *J. Geophys Res.*, **97**, 12495-12510.

Figura, P., Mcduffie, B. (1980). Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry, chelex column and batch methods. *Anal. Chem.*, **52**, 1433-1439.

Flora, C.J., Nieboer, E. (1980). Determination of Nickel by differential pulse polarography at a dropping mercury electrode. *Anal. Chem.*, **52**, 1013-1020.

Florence, T.M. *Anal. Chim. Acta*, **1982**, 141, 73.

Florence, T.M. (1979). Cathodic stripping voltammetry. Part 1. Determination of organic sulfur compounds, flavins and porphyrins at the sub-micromolar level. *J. Electroanal. Chem.*, **97**, 219-236.

Florence, T.M. (1982). The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, **29**, 345-364.

Försberg, Å.; Söderlund, S.; Frank, A.; Peterson, L.R. & Pedersen, M. (1988). Studies on metal content in the brown seaweed, *Fucus vesiculosus*, from the Archipelago of Stockolm. *Environ. Poll.*, **49**, 245-263.

Förstner U., Wittmann G.T.W. (1981). In: *Metal pollution in the aquatic environment*. Heidelberg/Pretoria.

Gilbert, M.J.M.; Powell H.K.J., Fardy J.J. (1988). Determination of Cobalt in plant digests by adsorption stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **207**, 103-109.

Gil-Rodríguez, M.C. Revisión taxonómica-ecológica del género *Cystoseira* C.AG. en el Archipiélago Canario. (1979). *Vieraea*. **9**, 115-148.

Grasshoff, K.; Ehrhardt, M. and Kremling, K. (1983). Methods of seawater analysis. 2^a ed., Verlag Chemie, Weinheim; pp. 125-187.

Guminski, C. and Kublik, Z.J. *Electroanal. Chem.*, 1977, 83, 1.

Hanck, K.W. and Dillard, J.W. (1977). Determination of the complexing capacity of natural water by cobalt (III) complexation. *Anal. Chem.*, 49, No. 3, 404-409.

Haraldsson, C. & Westerlund, S. (1988). Trace metals in the water columns of the Black Sea and Framvaren Fjord. *Marine Chemistry*, 23, 417-424.

Harvei, R.W. & Leckie, J.O. (1985). Sorption of lead onto two gram-negative marine bacteria in seawater. *Mar. Chem.*, 15, 333-344.

Haugh, A.; Melsom S. & Ormang, S. (1976). Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian fjord areas by analysis of the brown algae *Ascophyllum nodosum*. *Environ. Pollut.* 7, 179-192.

Herrera-Melián J.A., Hernández-Brito J., Gelado-Caballero M.D. y Pérez-Peña J. (1994). Direct determination of cobalt in unpurged oceanic seawater by high speed adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta.* 299, 59-67.

Hernández Brito J.J., Cardona Castellano P., Pérez-Peña J., Gelado-Caballero M.D. (1990). Development of a computerized electrochemical system for stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 2, 401-408.

Hernández Brito J.J., Cardona Castellano P., V. Siruela-Matos y Pérez-Peña

J. (1994). A high-speed computerized polarographic system for cathodic stripping voltammetry in seawater. *Electroanalysis*, **6**, 1141-1146.

Hernández-Guerra, A. (1990). *Estructuras oceanográficas observadas en las aguas que rodean las Islas Canarias mediante escenas de los sensores AVHRR y CZCS*. Tesis Doctoral, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Hu, A., Dessy, R.E., Granéli, A. *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 320.

Huynh Ngoc, L., Whitehead, N.E. (1986). Nickel and cobalt determination in the North Western Mediterranean by differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Oceanologica Acta*, **86**, 433-438.

Huynh-Ngoc, L., Whitehead, N.E., Boussemart, M., and Calmet, D. (1989). Dissolved Nickel and Cobalt in the aquatic environment around Monaco. *Marine Chemistry*, **26**, 119-132.

Imbeaux, J.C. and Savéant, J.M. (1970). Linear Sweep voltammetry. Ohmic drop and Chemical polarization. *J. Electroanal. Chem.* **28**, 325-338.

Imbeaux J.C. and Savéant, J.M. (1971). Linear Sweep voltammetry. Ohmic drop and Chemical polarization. *J. Electroanal. Chem.* **31**, 183-192.

International Atomic Energy Agency. (1985). Sediment K_d s and concentration factors for radionuclides in the marine environment. IAEA Rep. 247.

Jickells, T.D. and Burton, J.D. (1988). Cobalt, copper, manganese and nickel in the Sargasso Sea. *Marine Chemistry*, **23**, 133-144.

Jickells, T.D. (1986). Tesis doctoral. Universidad de Southampton.

Johnson, K.S., Stout, P.M., Berelson, W.M. & Sakamoto-Arnold, C.M. (1988). Cobalt and copper distributions in the waters of Santa Monica Basin, California. *Nature*, **332**, 527-530.

Käse, R.H.; Price, J.F.; Richardson, P.L. and Zenk, W. (1986). A quasi-synoptic survey of the circulation and water mass distribution within the Canary Basin. *J. Geophys. Res.* **91**, 9739-9748.

Knauer, G.A., Martin, J.H. & Gordon, R.M. (1982). Cobalt in north-east Pacific waters. *Nature*, **297**, 49-51.

Kolthoff, I.M., Lingane, J.J. (1952) In: *Polarography*, Interscience: New York.

Kopp, J.F. (1975). Current status of analytical methodology for trace metals. In: *Proc. Int. Conf. Heavy Metals Environ.*, Toronto, I, 261-274

Krauss, Wa. and C. Wübbler. (1982). Response of the North Atlantic to annual wind variations along the eastern coast. *Deep-Sea Res.*, **29**, 7A. 851-868.

Kremling, K. y Hydes, D. (1988). Summer distribution of dissolved Al, Cd, Co, Cu, Mn and Ni in surface waters around the British Isles. *Continental Shelf Research*, **8**(1), 89-105.

Lee, B.-G. and Fisher, N.S. (1993). Release rates of trace elements and protein from decomposing planktonic debris. 1. Phytoplankton debris. *J. Mar. Res.* **51**, 391-421.

Lee, B.-G. and Fisher, N.S. (1993-bis). Microbially mediated cobalt oxidation in seawater revealed by radiotracers experiments. *Limnol. Oceanogr.* **38(8)**, 1593-1602.

Lee, B.-G. and Fisher, N.S. (1992). Degradation and elemental release rates from phytoplankton debris and their geochemical implications. *Limnol. Oceanogr.* **37**, 1345-1360.

Leland, H.V.; Luona, S.N. & Fielden, J.M. (1979). Bioaccumulation and toxicity of heavy metals and related trace elements. *Journal WPCF*, **51**, 1592-1616.

Levich, V.G. *Acta Physiochim. USSR*, **1942**, 17, 257.

Leyden, D.E. (1974). X-ray emission spectrometry and environmental water analysis. *Am. Lab.* **6**, 24-26

Lingane, J.J. *Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 1916.

Liu, J.H. *Analyst*, **1980**, 105, 939.

Lunde G. (1970). Analysis of trace elements in seaweed. *J. Sci. Fd Agric.* **21**, 416-418.

Martell, A.E. and Smith, R.M. (1974). *Critical stability constants*. Plenum Press, New York, Vol. 3, 495 pp.

Matson, W.R. (1968). Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

-
- Mayer, A. and Neeb, R. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1983**, 315, 118.
- McCartney (1982). The subtropical recirculation of Modal Water. *J. Mar. Res.* (40) (suppl) 427-464.
- Moffet, J.W. (1990). Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature*, Vol. 345, No. 6274, pags. 421-423.
- Müller, T.J. and Siedler, G. (1992). Multi-year current time series in the eastern North Atlantic Ocean. *J. Mar. Res.*, **50**, 62-98.
- Müller, T.; Xu, J.; Llinás, O. and Pérez-Martell, E. (1990). Hydrographic and current observations in the North-East Atlantic Ocean. Data report F.S. POLARSTERN Cruise ANT IV/1b, F.S. POSEIDON Cruise 124, B.O. TALIARTE Cruise XIV, September to December 1985. *Ber. Inst. f. Meereskunde Kiel*, Nr 202, 150s.
- Murray, J.W. (1975). The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **39**, 635-647.
- Neeb, R. *Inverse Polarographie und Voltammetrie*, Verlag Chemie Gmgh Weienheim, **1969**, 256 p.
- Neiman, E.Y., Petrova, L.G., Ignatov, V.I., Dolgopolva, G.M. *Anal. Chim. Acta*, **1980**, 113, 277.
- Newton, M.P. and van den Berg, C.M.G. (1987). Determination of nickel, cobalt, copper and uranium in water by cathodic stripping chronopotentiometry. *Anal. Chim. Acta*, **199**, 59-76.
-

Ngoc, L.H., N.E. Whitehead, N.E., Boussemart M. (1989). Dissolved nickel and Cobalt in the aquatic environment around Monaco. *Marine Chemistry*, **26**, 119-132.

Ngoc, K.D. *Zh. Anal. Chim.*, **1987**, 42, 511.

Ngoc, L.H., Whitehead N.E. (1986). Nickel and cobalt determination in the NorthWestern Mediterranean by differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Oceanologica Acta*, **9**, 433-438,

Norval, E., Butler, L.R.P.: Trace elements in the human context and their determination by atomic absorption spectrometry. *CSIR 1974*, Pretoria S.A.

Nucho, R. & Baudin, J.P.(1989). ⁶⁰Co retention by a freshwater planktonic alga *Scenedesmus obliquus*. *Environ. Poll.*, **62**, 265-279.

Paul, D.W.; Ridway, T.H.; Heineman, W.R. (1983). Microprocessor-controlled potentiostat for twin-electrode voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **146**, 125-134.

Pérez-Peña J., Hernández-Brito J.J., Herrera-Melián J.A., Collado-Sánchez C. y C.M.G. van den Berg. (1994). High-Performance adsorptive cathodic stripping voltammetry of nickel and cobalt in seawater. *Electroanalysis*, **6**, 1069-1076.

Phillips, D.J.H. & Segar, D.A. (1986). Use of bio-indicators in monitoring conservative contaminants: Programme design imperatives. *Mar. Pollut.*, **17**, 10-17.

Pihlar, B., Valenta, P., Nürnberg, H.W. (1981). New High-Performance Analytical Procedure for the voltammetric determination of nickel in routine analysis of waters, biological materials and food. *Frezenius Z. Anal. Chem.*, **307**, 337-346.

Pihlar, B., Valenta, P., Nürnberg, H.W. (1986). Electrochemical reduction of Ni(II) on the hanging mercury drop electrode in the presence of dimethylglyoxime. *J. Electroanal. Chem.*, **214**, 157-177.

Polikarpov, G.G.(1966). "*Radioecology of Aquatic Organisms*"; translated from Russian by Vincent Schultz *et al.*; Reinhold Book Division: New York.

Popkirov, G.S. (1993). A technique for series resistance measurement and ohmic drop correction under potentiostatic control. *J. Electroanal. Chem.*, 97-103.

Reinmuth, W.H. *Anal. Chem.*, **1961**, **33**, 185.

Richardson, P.L.; Walsh, D.; Armi, L., Schröder, M. and Price J. (1989). Tracking three meddies with SOFAR floats. *J. Phys. Oceanogr.*, **19**, 371-383.

Richardson, P.; McCartney, M.S. and Maillard, C. (1991). A search for meddies in historical data. *Dyn. Atmos. Ocea.*, **15**, 241-265.

Riley, J.P., Gu, H. *Anal. Chim. Acta*, **1981**, **130**, 199.

Roston, D.A., Brooks, E.E., Heineman, W.R. *Anal. Chem.*, **1979**, **51**, 1728.

Runkel, K.H. & Bawk, I. (1972). Zur Methodik der quantitativen

Bestimmung von Metallelementen in Mikroalgen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **260**, 284-288.

Sangrá, P. (1995). Perturbación de un flujo geofísico (Corriente de Canarias) por un obstáculo. Tesis doctoral, 197 pp. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Seeliger, V. & Edwards, P. (1977). Correlation coefficients and concentration factors of Copper and Lead in seawater and benthic algae. *Mar. Poll. Bull.* **8**(1), 16-19.

Shuman, M.S.; Cromer, J.L. (1979a). Copper association with aquatic fulvic and humic acids. Estimation of conditional formation constants with a titrimetric anodic stripping voltammetric procedure. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 543-545.

Shuman, M.S., Woodward, G.P., *J. Anal. Chem.*, **1973**, *45*, 2032.

Shuman, M.S.; Cromer, J.L. (1979b). Pseudopolarograms: Applied potential-anodic stripping peak current relationships. *Anal. Chem.*, **51**(9), 1546-1550.

Skaar, H.; Rystad, B. and Jensen, A. (1974). The uptake of ⁶³Ni by the diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Physiol. Plant.* **32**, 353-358.

Smith, K. L., Hann, A.C. & Harwood, J.L. (1986). The subcellular localisation of adsorbed copper in *Fucus*. *Physiol. Plant.* **66**, 692-698.

Spritzer, M. and Meites, L. *Anal. Chem. Acta*, **1962**, *26*, 58.

Stewart, E.E.; Smart, R.B. (1984). Differential pulse anodic stripping voltammetry of cadmium (II) with a rotating membrane-covered mercury film electrode. *Anal. Chem.*, **56**, 1131-1335.

Stone, A.T. and Morgan, J.J. (1987). Reductive dissolution of metal oxides, pag. 221-254. En W. Stumm (editor), *Aquatic surface chemistry*. Wiley.

Strafelda, F. *Coll. Czech. Commun.*, **1960**, *25*, 862.

Stramma, L. and Siedler, G. (1988). Seasonal changes in the North Atlantic Subtropical Gyre. *J. Geophys. Res.*, **93**, 8111-8118.

Stramma, L. (1984) Geostrophic transport in the Warm Water Sphere of the Eastern Subtropical North Atlantic. *J. Mar. Res.*, **42**, 537-558.

Torrance, K., Gatford, C. (1985). Differential pulse stripping voltammetry for the determination of nickel and cobalt in simulated PWR coolant. *Talanta*, **32**, 273-275.

Van Steveninck, J. & Booij, H.L. (1964). The role of polyphosphates in the transport mechanism of glucose in yeast cells. *J. Gen. Physiol.* **48**, 43-60.

Van den Berg, C.M.G. and Nimmo, M. (1987). Determination of interactions of nickel with dissolved organic material in sea water using cathodic stripping voltametry. *The Science of the Total Environment*, **60**, 185-195.

Van Den Berg, C.M.G.; Murphy, K. and Riley J. (1986). The determination of aluminium in seawater and freshwater by cathodic stripping voltammetry.

Analytica Chimica Acta, **188**, 177-185.

Van den Berg, C.M.G. (1989). Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry of Trace Elements in Sea Water. *Analyst*, **114**, 1527-1530.

Van Camp, L.; Nykjaer, L.; Mittelstaedet, E. and Schlittenhard, P. (1991). Upwelling and boundary circulation off the Northwest Africa as depicted by infrared and visible satellite observations. *Progress in Oceanography*, **26**, 357-402.

Vas, P. Observation on trace metal concentrations in a carcharhinid shark, *Galeorhinus galeus*, from Liverpool Bay. (1987). *Mar. Pollut. Bull.* **18**, 193-194.

Vydra F., Stlik K., Julakova E. (1976). *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Norwood Ltd. Chichester, 283 p.

Wang J., Farias P. A. M. y Mahmoud J. S. (1985). Adsorptive stripping voltammetry of sex hormones at the static mercury drop electrode. *Anal. Chim. Acta*, **171**, 195-204.

Wang, H. and Wood, J.M. Bioaccumulation of Nickel by Algae. (1984). *Environ. Sci. Technol.* **18**, 106-109.

Wang J. and T. Peng (1987). Modified cell for stripping voltammetry using static mercury drop electrode. *Anal. Chem.*, **59**, 2014-2016.

Wang, J. (1985). En: *Stripping Analysis*, VCH Publishers, pp 123-139.

Whitfield, M. and Turner, D.R. (1987). The role of particles in regulating the composition of natural waters. In *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-water interface*. Editado por Stumm W., Wiley-Interscience, New York.

Wildpret, W.; Gil-Rodríguez, M.C. & Afonso-Carrillo, J. Cartografía de los campos de algas y praderas de fanerógamas marinas del piso infralitoral del Archipiélago Canario. Consejería de Agricultura y Pesca. - Gobierno de Canarias, unpubl., Santa Cruz de Tenerife.

Williams, R.J.P. (1981). Physico-chemical aspects of inorganic element transfer through membranes. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, B 294, 57-74.

Xue, H.B.; Werner, S. & Sigg, L. (1988). The binding of heavy metals to algal surfaces. *Wat. Res.*

Zafiriou, O.C. (1977). Marine organic photochemistry previewed. *Mar. Chem.* 5, 497-522.

Zaroogian, G.E. & Johnson, M. Nickel uptake and losses in the bivalves *Carostrea Virginica* and *Mytilus edulis*. (1987). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 13, 411-418.

Zhang, H., Van Den Berg, C.M.G. and Wollast, R. (1990). The determination of interactions of cobalt (II) with organic compounds in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.*, 28, 285-300.

Zhang, H., Vire, J.-C., Patriarche, G.J. and Wollast, R. (1989). Determination of cobalt ions in natural waters using differential pulse

adsorptive stripping voltammetry. *Analytical Letters*, **21**, 1409-1424.

Zika, R.G. (1981). Marine Organic Photochemistry. En: E.K. Duursma and R. Dawson (Editores), *Marine Organic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, pags. 299-325.

Zirino, A.; Kounaves, S.P. (1977). Anodic stripping peak currents electrolysis potential relationships for reversible systems. *Anal. Chem.*, **49**, 56-59.

BIBL. UNIV. - LAS PALMAS DE GRAN CANARIA



406524

BIG 551.46 HER det

