

VOLTAMETRÍA ADSORTIVA DE COBRE, PLOMO Y CADMIO EN AGUA DE MAR. DISTRIBUCIONES EN EL ARCHIPIÉLAGO CANARIO

Collado Sánchez, C.; Gelado Caballero, M.D.; Hernández Brito, J.J. & Pérez Peña, J.

Resumen

Se ha desarrollado un procedimiento electroquímico para medir cobre, plomo y cadmio en aguas oceánicas. Sus ventajas son la elevada sensibilidad, rapidez, reducción de manipulaciones de la muestra y simplicidad de la instrumentación. El método usa voltametría adsortiva, elevadas velocidades de barrido y oxina como agente complejante. La técnica ha sido empleada para determinar estos metales en aguas próximas al Archipiélago Canario. Los perfiles verticales del cadmio y cobre muestran distribuciones tipo nutriente, afectadas por la penetración de aguas del Afloramiento Africano y enriquecidas en material particulado eólico. Las distribuciones de plomo presentan perfiles atípicos, con mínimos en la capa de mezcla estacional en las estaciones más oceánicas y máximos en aquellas próximas al continente Africano.

Abstract

ADSORPTIVE VOLTAMMETRY OF COPPER, LEAD AND CADMIUM IN SEA WATER. DISTRIBUTIONS IN CANARY ISLANDS

An electrochemical procedure to measure cadmium, lead and copper in oceanic waters has been worked out. The high sensitivity, low analysis time, simply sample manipulations and low-cost equipment required are their main advantages. The method uses adsorptive stripping voltammetry, high speed potential scans and oxine as complexing ligand. The technique has been applied to establish the metal distributions in waters close to the Canary Islands. The water column profiles of cadmium and copper shows a nutrient type profile, affected by the intrusion of upwelled North African waters and enriched in aeolian dust. Lead distributions shows unusual profiles with minimum concentrations in the upper seasonal mixed layer at the oceanic stations and maximum values at those closer to the African continent.

(Bruland, 1983) para metales que parecen controlados por procesos de asimilación-regeneración (Cd, Cu, Zn o Ni) o por interacciones con el material particulado (Pb,Al). Sin embargo, estos perfiles pueden alterarse en zonas eutróficas y en regiones con elevado hidrodinamismo físico o biogeoquímico. Para otros metales aún se especula cuáles pueden ser los factores principales que controlan sus distribuciones oceánicas (Pt o Zr). Profundizar en la comprensión de los procesos que controlan las distribuciones requiere incrementar la base de datos experimental disponible. La obtención de distribuciones costeras y oceánicas es un proceso complejo y costoso, tanto en el muestreo como en análisis, lo que en buena parte ha impedido un avance más rápido en este campo.

La presente contribución aporta distribuciones experimentales de cobre, cadmio y plomo en aguas próximas al Archipiélago Canario. Esta zona es la transición entre las aguas eutróficas próximas al continente Africano (afloramiento del Noroeste Africano) y las aguas oligotróficas oceánicas del Atlántico Central. Asimismo, se discute la aplicación de un método electroquímico para la determinación simultánea de estos metales, reduciendo sensiblemente el tiempo de medida, incrementando la sensibilidad y reduciendo riesgos de contaminación de la muestra.

Introducción

Los ciclos biogeoquímicos de los metales pesados en el medio marino precisan de un conocimiento más detallado, especialmente en aquellas regiones de transición entre aguas costeras y oceánicas. Se han establecido los perfiles oceánicos típicos

Material y Métodos

Muestreo, reactivos y equipo electroquímico

El muestreo del agua de mar se ha llevado a cabo utilizando botellas oceanográficas tipo Niskin, donde las partes metálicas se recubrieron de material plástico (teflón) y para el cierre de la botella se reemplazó el resorte metálico por una manguera de

silicona. Los botes para el almacenamiento de las muestras (polietileno) fueron lavados con ácido clorhídrico y ácido nítrico diluidos para evitar la contaminación. La manipulación de las muestras se realizó utilizando guantes plásticos. Las muestras se congelaron inmediatamente después del muestreo a -18°C hasta el análisis.

Los reactivos se prepararon utilizando agua Milli-Q a partir de productos de elevada pureza (Suprapuro o similar). Los patrones metálicos de cobre, plomo y cadmio se obtuvieron por dilución de patrones primarios de absorción atómica (Sigma). Los siguientes reactivos son necesarios para el análisis: disolución $1 \cdot 10^{-4}$ M de oxina (8-quinolinol) y disolución 0.5 M en HEPES y 0.5 M en NH_4OH (pH 7.6). La disolución reguladora fue limpiada utilizando una resina Chelex-100 (Biorad) para evitar la contaminación metálica.

La determinación electroquímica de metales utilizando voltametría de alta velocidad requiere equipos específicos capaces de alcanzar bajos niveles de ruido y tiempos de respuesta rápidos. Los datos que se presentan en este trabajo han sido obtenidos con un potenciostato diseñado en nuestros laboratorios (Hernández-Brito y col., 1994). Se ha utilizado un célula electroquímica PAR 303A, con electrodo de mercurio de gota colgante (2.92 mm^2) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl .

Resultados y Discusión

Optimización de las variables electroquímicas

El desarrollo de un método simultáneo para la determinación de Cu, Pb y Cd mediante voltametría de adsorción catódica se realizó optimizando las variables electroquímicas para permitir la determinación en tiempos muy cortos (minutos), en presencia oxígeno (soluciones no purgadas) y con límites de detección muy pequeños (pM). Estas variables son la modulación del potencial, velocidad del barrido de potencial, concentración de ligando, pH y tiempo de acumulación. Las corrientes de capacitancia y las producidas por la reducción de oxígeno se han eliminado utilizando blancos registrados usando las mismas condiciones electroquímicas pero soslayando la etapa de concentración de los metales. La gráfica 1a-b muestra las curvas de corriente obtenidas

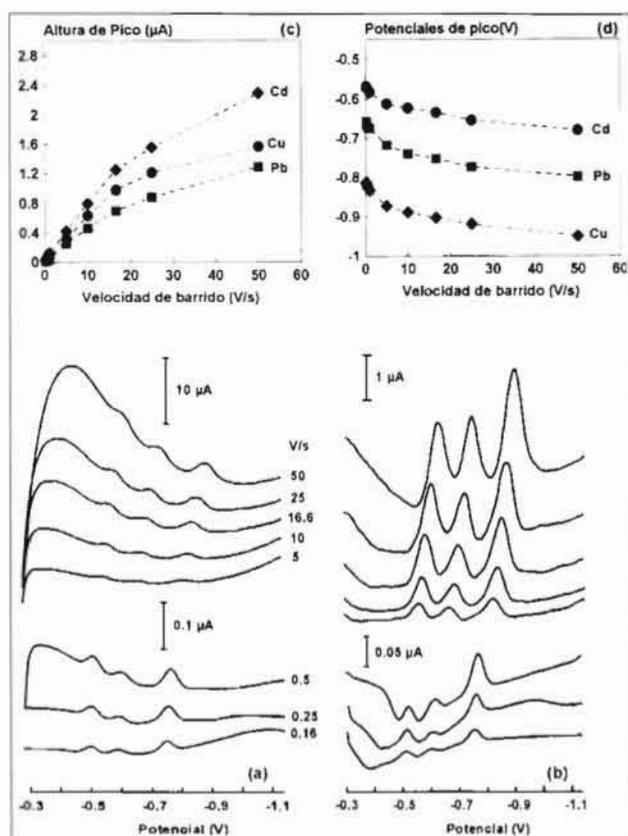


Figura 1.- Voltamogramas a distintas velocidades de barrido antes (a) y después (b) de la sustracción del blanco. Efecto de la velocidad de barrido en la altura de pico (c) y del potencial de pico (d).

Figure 1.- Voltammograms at several scan speeds before (a) and after (b) the blank subtraction. Effect of the scan speed in the peak height (c) and peak potential (d).

para barridos de potencial a distintas velocidades antes y después de la eliminación del barrido de fondo. La eficacia de este procedimiento mejora conforme se incrementa la velocidad de barrido de potencial (u). Ello se debe a que las corrientes de reducción de los metales adsorbidos en la doble capa se incrementan linealmente con u , sin embargo, las especies no adsorbidas (oxígeno) se incrementan en relación directa a u^2 (Figura 1a-b). Dado el crecimiento exponencial de la componente capacitiva, a velocidades muy elevadas ($>100 \text{ V/s}$) la sustracción pierde eficacia.

El estudio del efecto de la velocidad de barrido de potencial en las corrientes de pico se observa en la gráfica 1c. La desviación de la linealidad de esta curva se debe al efecto de la caída óhmica, que también se refleja en la evolución de los potenciales de pico (gráfica 1d).

Los resultados del efecto de la concentración de ligando, pH de medio y potencial de con-

concentración de los metales se presentan en la gráficas 2a-c. Se observa que las condiciones óptimas para cada metal varían, pero que es posible su determinación simultánea utilizando una concentración de oxina en el medio próxima a 10^{-5} M, un pH de 7.6 y acumulando el metal amalgamado a potenciales más negativos a -1.0 V. En estas condiciones es posible incluso detectar concentraciones pM de plomo (Figura 2d). El método propuesto a partir de estos resultados se describe en la siguiente sección.

Procedimiento electroquímico.

La muestra (10 ml) se introduce en la célula polarográfica. Se le añaden 100 ml de una solución 1 M en HEPES 0.5 M en NaOH para fijar el pH a 7.6 y 20 ml de oxina $4 \cdot 10^{-3}$ M para fijar la concentración óptima de ligando. Utilizando una gota nueva y con el agitador en funcionamiento se acumula los metales amalgamados en la gota de mercurio a un potencial de -1.3 V durante 2 minutos. La reoxidación y concentración del complejo metálico en la superficie de la gota se realiza durante 8 segundos a un potencial de -0.3 V en condiciones de quiescencia. El barrido de potenciales se realiza utilizando ondas de escalera a velocidades de barrido de 30 V/s y saltos de potencial de 5 mV. Los picos de corriente correspondientes al cobre, plomo y cadmio aparecen a potenciales de -0,52, -0,62 y -0,87V, respectivamente. Las corrientes del oxígeno y capacitancia se eliminan por substracción de un barrido preliminar realizado en las mismas condiciones pero sin la etapa de concentración de los metales. La cuantificación de las alturas de pico se realizan utilizando el método de las adiciones estándar. En estas condiciones los límites de detección son 420, 39 y 27 pM para el cobre, cadmio y plomo, respectivamente.

Distribuciones oceanográficas

Esta técnica electroquímica ha sido aplicada para establecer las distribuciones verticales de estos metales en aguas al norte del archipiélago Canario (Figura 3a). La zona presenta un régimen de transición entre las aguas del afloramiento del Norte de Africa y Océano abierto. Las distribuciones de cadmio, plomo y cobre parecen estar afectadas por

esta variabilidad. Para el caso del cadmio, se observa que la estación más oceánica (P5), figura 3d, presenta un perfil vertical similar a las distribuciones de los nutrientes, es decir, mínimos en superficie y concentraciones mayores en aguas profundas. En la capa superficial, el cadmio es transferido desde la disolución al material particulado biológico, disminuyendo sus concentraciones en disolución. En las capas más profundas, la regeneración del material orgánico produce la liberación del cadmio y el incremento en las concentraciones. Un mecanismo similar ha sido propuesto para explicar perfiles verticales encontrados en aguas del Océano Pacifico (Bruland, 1983).

Este perfil típico se altera en las estaciones más próximas al continente africano. En la P3 (figura 3c) la capa subsuperficial presenta incrementos significativos en la concentración de cadmio, mientras que la P1 (figura 3b) indica ya la presencia de una masa de agua superficial rica en cadmio, con valores incluso superiores a los que aparecen en la capa profunda de esa misma estación. Los incrementos en las

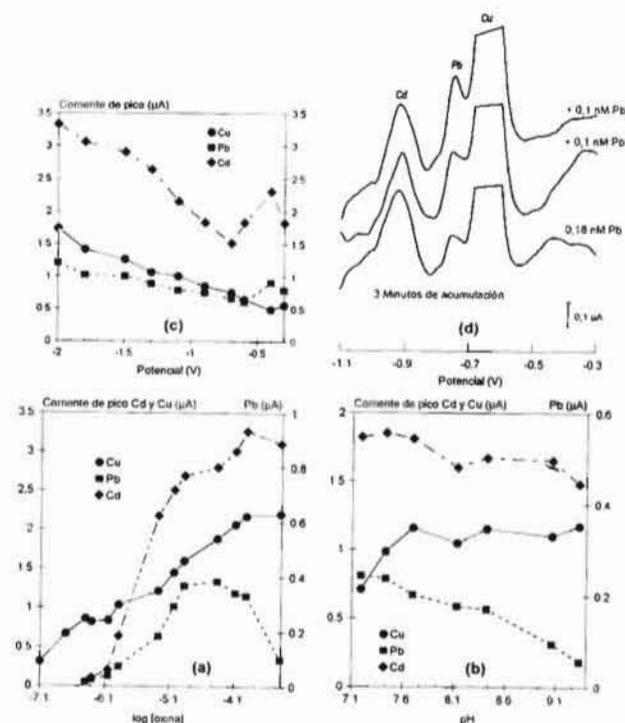


Figura 2.-Efecto de la concentración de la oxina (a), pH (b) y potencial de acumulación (c) en las alturas de pico. (d) Adiciones estándar de 0.1 nM de Pb a una muestra de agua de mar.

Figure 2.- Effect of the oxine concentration (a), pH (b) and accumulation potential (c) in the peak height. (d) Standard additions of Pb 0.1 nM to a seawater sample.

capas superficiales para las estaciones más orientales se han explicado atendiendo a dos factores principales. El primero es la advección superficial hacia el oeste de las aguas profundas afloradas en el margen oriental de la cuenca. Estas aguas presentan concentraciones de cadmio elevadas. El segundo es el progresivo incremento de las entradas eólicas de material particulado procedente del Sahara al acercarnos al continente Africano. La combinación de estos factores puede inducir la presencia de máximos superficiales de este metal en la zona oriental, así como los máximos subsuperficiales en estaciones más occidentales debido al hundimiento de esta masa de agua superficial aflorada (más fría) cuando se desplaza hacia el oeste. Un proceso similar ha sido descrito para el aluminio (Gelado-Caballero y col., 1996).

Los perfiles verticales del cobre (Figura 4a-b) en la estación oceánica (P5) no muestran un incremento de la concentración en la zona de la termoclina permanente tan pronunciado como en el caso del

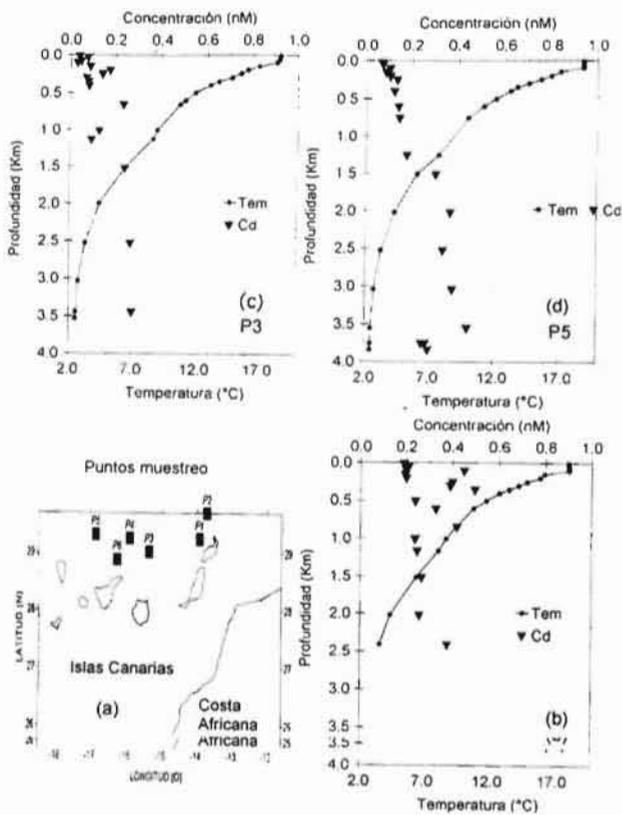


Figura 3.- Localización de las estaciones de muestreo (a) y distribuciones de cadmio para los puntos P1, P2 y P3 (b,c,d).

Figure 3.-Location of the sampling area (a) and cadmium distribution at the points P1, P2 and P5.

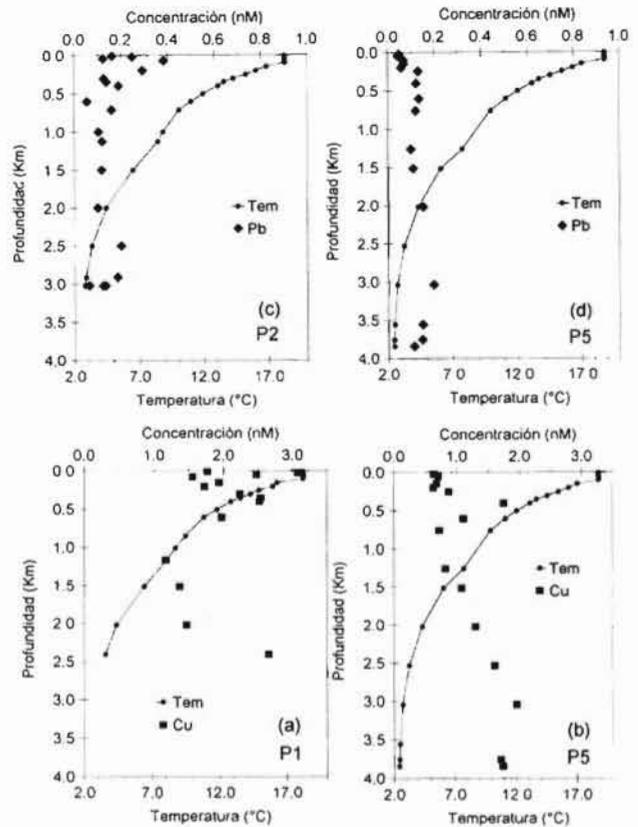


Figura 4.- Distribuciones de cobre (a,b) y plomo (c,d) en la zona de muestreo.

Figure 4.- Copper (a,b) and lead (c,d) distributions at the sampling area.

cadmio. Sin embargo, la pauta general parece estar controlada por la asimilación superficial y la progresiva liberación del metal en profundidad. Esta modulación podría indicar la presencia del metal en compuestos orgánicos refractarios, que experimentarían una cinética de regeneración más lenta en profundidad. Asimismo, se observa un máximo subsuperficial en la concentración, que parece indicar la presencia de una masa de agua rica en cobre que sufre advección desde el noroeste. En la capa superficial, la estación P1, situada en al noreste de la isla de Lanzarote, presenta concentraciones más elevadas que la estación oceánica (P5), lo cual explicamos de la misma forma que para el caso del cadmio. Finalmente, en esta estación aparecen concentraciones máximas en profundidad que podrían deberse a la liberación del elemento desde el material particulado sedimentario de la plataforma próxima.

La figura 4 c-d muestra las distribuciones de plomo en las dos estaciones extremas del transecto. La distribución del plomo en la estación oceánica

(P5) presenta un mínimo en la capa de mezcla, incrementándose las concentraciones por debajo de ella, aunque sin una clara tendencia con respecto a la termoclina permanente. Este perfil es atípico con respecto a las distribuciones oceánicas de aguas del Pacífico Central, donde las concentraciones de la capa de mezcla son superiores al resto de la columna de agua. Para las estaciones orientales (P2) nuevamente las concentraciones en superficie son más elevadas que para el resto de la columna de agua. La advección y hundimiento de masas de agua más frías y enriquecidas en plomo en su desplazamiento

hacia el oeste podrían explicar los incrementos subsuperficiales y los mínimos relativos en la capa de mezcla de la estación P5. Esta explicación está basada en los posibles incrementos en las concentraciones de plomo en las aguas próximas al continente africano debido a las entradas eólicas. Se han iniciado estudios para la determinación del impacto que las entradas eólicas presentan en la concentración de metales en la zona del Archipiélago Canario. El objetivo es establecer sus pautas estacionales y su influencia en las fluctuaciones de los metales pesados en las capas superficiales.

BIBLIOGRAFÍA

Bruland, K.W. 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the north Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 47 : 176-198.

Bruland, K.W. 1983. Trace elements in Seawater. In: *Chemical Oceanography*, Vol. 8, eds. J.P. Riley & R. Chester.

Gelado-Caballero, M.D., J.J. Hernández-Brito, M.E. Torres-Padrón, J.A. Herrera-Melian & J. Pérez-Peña. 1996. Aluminium distributions in Central East Atlantic Waters (Canary Islands). *Mar. Chem.*, 51 : 359-372.

Hernández-Brito, J.J., P. Cardona-Castellano, V. Siruela-Matos & J. Pérez-Peña. 1994. A High-Speed Computerized Polarographic System for Cathodic Stripping Voltammetry in Seawater. *Electroanalysis*, 6 : 1141-1146.