



**APLICACIÓN DE LA POLAROGRAFÍA DE PULSO
DIFERENCIAL Y REDISOLUCIÓN
ANÓDICA EN LA DETERMINACIÓN
DE METALES PESADOS Zn, Cd, Pb, Cu,
EN EL RÍO MATASNILLO (PANAMÁ)**

**ORLANDO LEONE¹, EHYRENNE TAPIA¹
MARÍA VALENTINA FUENTES H.² y JUANA GÓMEZ³**

¹ Departamento de Química Analítica, Universidad de Panamá.
orlandoleone2002@yahoo.com

² Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias,
Cumaná, Venezuela.
mariavalentinaf_1@hotmail.com

³ Departamento de Biología Marina y Limnología,
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología,
Universidad de Panamá, juanay05@hotmail.com

RESUMEN

Se determinó la concentración de Zn, Cd, Pb, Cu en muestras de agua de seis puntos de la Cuenca Baja del Río Matasnillo (Panamá) utilizando Polarografía de Pulso Diferencial y Redisolución Anódica (PPDRA) por ser ésta una técnica apropiada, sensible y eficaz para detectar metales traza a niveles muy bajos ($\mu\text{g.L}^{-1}$). El método de análisis se validó con adición del estándar, límite de detección, límite de cuantificación y precisión. La abundancia de los metales decreció en el siguiente orden: Zn ($9 - 114 \mu\text{g.L}^{-1}$) > Cu (< límite de detección - $70.0 \mu\text{g.L}^{-1}$) > Pb (< LD - $8,4 \mu\text{g.L}^{-1}$) > Cd (< LD). Los contenidos evidencian aportes de actividades antropogénicas que no superan la legislación española, ni las exigencias del gobierno panameño; sin embargo, pueden representar riesgos en cauces naturales.

PALABRAS CLAVES

Metales traza, polarografía, pulso diferencial, redisolución anódica, zinc, cadmio, plomo, cobre.

INTRODUCCIÓN

Generalmente muchos residuos se depositan en vertederos, ríos, mares o cualquier otro lugar que pudiera ser fuente receptora. Estos residuos provocan cambios notables en la calidad del agua y daños irreversibles a la biota (Durán *et al.*, 2004, Fuentes, 1999).

De acuerdo a las condiciones fisicoquímicas del medio receptor, los metales traza adoptan especies químicas particulares que determinan, en cierta forma, su distribución en la masa de agua y su permanencia en el medio ambiente afectado. Las especies químicas y la cantidad de metales presentes condicionan los efectos adversos sobre acuíferos y zonas costeras (Martínez y Senior, 2001).

En términos de advección/difusión y transferencia de metales disueltos o particulados, la dinámica de incorporación de los metales en el agua en diferentes matrices es rápida, lo que hace difícil pesquisar problemas de contaminación en el agua y solo es posible apreciar cambios en pequeñas escalas espaciales con algún tipo de gradiente (Rodríguez *et al.*, 1998).

Estudios realizados por Somer *et al.*, 2016, Yilmaz *et al.*, 2013, Sendil *et al.*, 2012, Unal *et al.*, 2011, en análisis de mercurio, arsénico, hierro, cobre, níquel, zinc, plomo, molibdeno, selenio, nitrito, arsénico y ácido gálico; sugieren que la polarografía de pulso diferencial continúa siendo una excelente técnica analítica de relativo bajo costo para el análisis simultáneo de trazas de varios metales pesados y no metales en diferentes matrices, con la capacidad de especificar algunos de éstos.

Se eligió la polarografía de pulso diferencial por ser una técnica que exhibe alta selectividad, sensibilidad, reproducibilidad y exactitud aplicada a muestras de agua salada (Somer *et al.*, 2015). Esta técnica electroanalítica acoplada a la técnica de redisolución anódica permite el análisis de manera eficaz de muestras biológicas y de agua de ambientes estresantes a niveles de magnitud de $\mu\text{g.L}^{-1}$ de manera simultánea de trazas de metales que se amalgaman en mer-

curio. La alta sensibilidad se debe a que el analito se concentra primero en el electrodo de mercurio, partiendo de una solución diluida, obteniendo buena resolución, precisión y menor límite de detección a estas bajas concentraciones (Skoog *et al.*, 2007).

Estas características se obtienen debido a la discriminación en contra de la componente capacitiva de la señal de redisolución y los métodos de barrido lineal, los cuales tienen una interferencia continua de la corriente de carga mientras se realiza el barrido de potencial.

Las etapas de electrodeposición y redisolución se aplican de manera idéntica a muestras estándares y a un blanco, y con frecuencia se usa para evaluación, el método de adición de estándares. En ese sentido el límite de detección está gobernado generalmente por la magnitud del blanco y no por la sensibilidad del instrumento (Willard *et al.*, 1991).

Muchos estudios determinan metales traza por espectrofotometría de absorción atómica de llama, electrotermica con cámara de grafito, emisión atómica espectrofotométrica y masas con plasma inductivamente acoplado, entre otros; no obstante, las técnicas polarográficas permiten la determinación tanto de metales como no metales y continúan siendo utilizados en la actualidad para análisis de trazas en diferentes matrices (Sommer *et al.*, 2016, 2015, 2014; Sendil *et al.*, 2012)

Dada la situación expuesta se consideró utilizar la polarografía de pulso diferencial y redisolución anódica para determinar su eficiencia en el análisis de metales persistentes como Zn, Cd, Pb y Cu, en agua del río Matasnillo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Instrumentación

Se utilizó un polarógrafo modelo Metrohm 746 VA, con electrodo de gota suspendida Metrohm 747 VA. Las condiciones de operación fueron las siguientes: modo DP, altura de pulso + 50 mV, tiempo de pulso 40 ms, tiempo de medición 20 ms, intervalo de barrido desde -1.150 mV hasta + 150 mV, velocidad de barrido 60 mV.s⁻¹, tiempo de purga con nitrógeno 300 s, tiempo de polarización a -1,1500 mV 90s.

Área de estudio

El muestreo se realizó en seis puntos del Río Matasnillo, dentro de la provincia de Panamá. Este río forma parte las Cuencas de la Región Metropolitana, en la Vertiente del Pacífico, exactamente entre 8°05' y 8°50' de Latitud Norte, y entre 79°30' y 79°40' de Longitud Oeste y ocupa una superficie total de 383 km², representando el 0.51% del territorio nacional. Los puntos seleccionados (Fig.1) se ubican en el Puente 12 de Octubre, detrás de la Kinner (Estación 1); Puente Vía Fernández de Córdoba, detrás del antiguo Sears (Estación 2); Puente Calle Zarak, al lado del antiguo Fibropán (Estación 3); Puente Calle 6 Oeste, cerca de la escuela Ricardo Miró (Estación 4); Puente Vía Porras, al lado de la Iglesia Ortodoxa (Estación 5) y Puente Calle 50, frente al grupo Sílabas (Estación 6). Las aguas que corren por las estaciones 1- 3 alineadas convergen en la estación 4 con las que provienen del ramal donde se localiza la estación 2. Una vez mezcladas corren hacia la estación 6 y finalmente desembocan en el mar.

En el cuadro No. 1 aparecen las ubicaciones de las estaciones de muestreo determinadas por “GPS”.

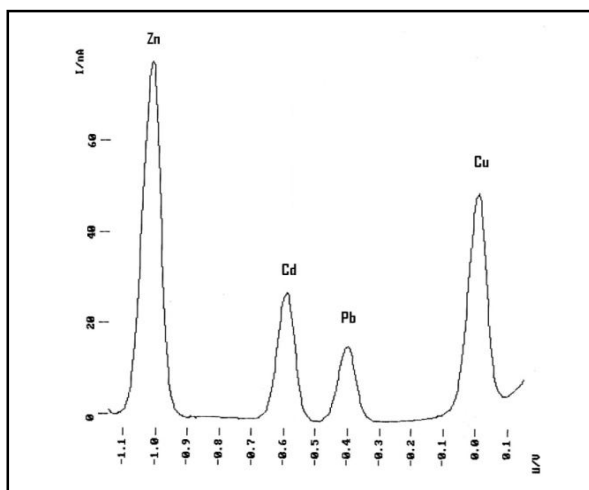
Figura 1. Mapa y coordenadas de localización



Estación	Latitud Norte	Longitud Oeste
1	9° 00' 97"	79° 30' 98"
2	9° 00' 59"	79° 31' 01"
3	9° 00' 05"	79° 31' 08"
4	8° 59' 94"	79° 31' 36"
5	8° 59' 56"	79° 31' 08"
6	8° 59' 22"	79° 30' 78"

Las muestras de agua conservadas en botellas de plástico de un litro y refrigeradas a 4°C fueron posteriormente tratadas. Diez (10) mL de muestra fueron colocadas en una celda polarográfica y se añadió 1 mL de un amortiguador 0.10 mol.L⁻¹ de acetato, ajustado a pH 4.5. Mediante un polarograma se obtuvieron las corrientes polarográficas más adecuadas, a los siguientes potenciales: -1003 mV para el Zn (II), -620 mV para el Cd (II), -414mV para el Pb (II), y +60 mV para Cu (II), contra el electrodo de Ag⁰/AgCl (3mol.L⁻¹). En la misma celda se añadieron tres alícuotas de 20 µL de una mezcla de estándares de Cd, Cu, Pb y Zn de 10 mg.L⁻¹, preparada con agua desionizada de 17 MOHM. Estas operaciones se realizaron por triplicado, bajo burbujeo de nitrógeno. La figura 2 presenta un ejemplo de un polarograma típico.

Fig. 2. Polarograma típico obtenido por PPDRA en donde aparecen simultáneamente los picos del zinc, cadmio, plomo y cobre.



El cálculo de concentración de la muestra (C_x) por adición de estándar, desviación estándar (S_x) y coeficiente de variación (CV_x) fue realizado por regresión lineal no ponderada, según el procedimiento recomendado por Skoog *et al.*, (1998), asumiendo un sistema de coordenadas donde el volumen añadido de estándar se representa en el eje de las X y la altura de la corriente en el eje de las Y, como se muestra en Fig. 3.

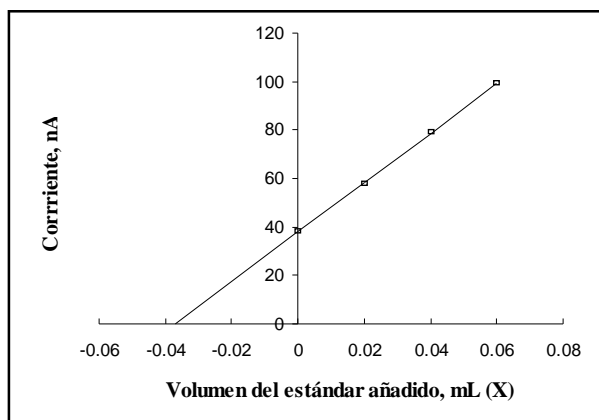


Fig. 3. Curva de calibración típica por adición de estándar ($V_x = -0.035$).

La determinación de las variables arriba señaladas se determinaron asumiendo un juego de coordenadas de volumen añadido de estándar (x) y altura de la corriente (y),

$$I = \left(\frac{K \cdot C_s}{V_t} \right) V_s + \left(\frac{K \cdot V_x \cdot C_x}{V_t} \right)$$

Donde:

K constante de proporcionalidad

I representa la corriente (nA) total de la muestra

C_s la concentración conocida del estándar

V_s el volumen añadido del estándar a la muestra

V_x el volumen de muestra problema

C_x la concentración de la muestra problema (Skoog *et al.*, 1998).

Al obtener la pendiente, m, y el corte, b, puede calcularse C_x de la expresión:

$$C_x = \left(\frac{b}{m} \right) \frac{C_s}{V_x}$$

A partir de estos datos, se pueden obtener las incertidumbres de las muestras (S_c),

$$S_c = C_x \sqrt{\frac{(S_m)^2}{m^2} + \frac{(S_b)^2}{b^2}}$$

Donde:

S_m representa la desviación estándar de la pendiente

S_b la desviación estándar de la ordenada en el origen

El coeficiente de variación de la muestra CV_x expresado en porcentaje representa de la siguiente manera:

$$CV_x = \left(\frac{S_c}{C_x} \right) \cdot 100$$

Cálculo de los límites de detección y cuantificación

El cálculo del límite de detección (90%) se determinó extrapolando el límite de confianza superior (90%) cuando x es igual a cero sobre la recta de regresión, y el límite de cuantificación (90%), extendiendo la anterior hasta la intersección del límite de confianza inferior (90%), debajo de la recta de regresión (Meier y Zund, 1994) como se ilustra en la Fig. 4.

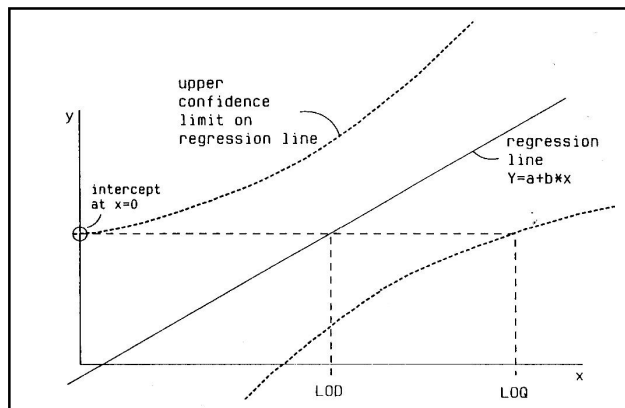


Fig. 4. Estimación del límite de detección (LD) y de cuantificación (LC).

Los límites de confianza se determinan a partir de la incertidumbre $t.V_y$, utilizando la prueba t student al 90% de confianza y calculando V_y a partir de la siguiente ecuación:

$$V_y = V_{res} \cdot \left(\frac{1}{n} + 1 + \frac{(x - x_{mean})^2}{S_{xx}} \right)$$

RESULTADOS

En el Cuadro 1 se muestran los valores promedios de los parámetros de validación del método: coeficiente de variación de la pendiente (CV_m), límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) para cada metal, con confiabilidad del 90%.

Cuadro 1. Parámetros utilizados en la validación del método (n = 6)

metal	CVm	LD 90%	LC 90%
	%	$\mu\text{g. L}^{-1}$	$\mu\text{g. L}^{-1}$
Zn	2.8	1.8	4.6
Cd	2.4	1.6	4.1
Pb	2.7	1.8	3.6
Cu	3.5	1.8	3.6

CVm: coeficiente de variación de la pendiente

LD: límite de detección

LC: límite de cuantificación

Las concentraciones obtenidas de los metales en las muestras de agua de los seis sectores del río Matasnillo son presentadas en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Concentraciones de Zn, Cd, Pb y Cu en las estaciones del Río Matasnillo.

Estaciones	Zn	Cd	Zn	Zn	Referencias
	$\mu\text{g. L}^{-1}$	$\mu\text{g. L}^{-1}$	$\mu\text{g. L}^{-1}$	$\mu\text{g. L}^{-1}$	
1	32 ± 2	< LD	42 ± 0.8	< LD	
2	26 ± 2	< LD	8.4 ± 1.6	7.0 ± 1.6	
3	114 ± 4	< LD	6.4 ± 1.2	22.0 ± 2.0	
4	64 ± 2	< LD	< LD	< LD	
5	9 ± 4	< LD	< LD	15.2 ± 1.6	
6	22 ± 1	< LD	< LD	70.0 ± 2.0	

DISCUSIÓN

Estudios realizados por polarografía de punto diferencial (PPD) indirecto, se han llevado a cabo para determinar Hg(II) en lagos salados (midiendo sulfito y Sn(II) como estándares de referencia (Somer *et al.*, 2014, 2015) respectivamente, y As(III) en agua potable, utilizando KI como estándar de referencia (Ulku *et al.*, 2011). De igual forma se ha hecho determinaciones de Fe, Cu,

Ni, Zn, Pb, Mo, Se, en espinacas (Somer *et al.*, 2016) y Cr(III)/Cr(VI) en agua de río (Sendil *et al.*, 2012), utilizando el método directo (PPD). No obstante en este estudio la utilización de PPD con redisolución anódica directa (PPDRA), presentó un beneficio adicional en cuanto a sensibilidad.

El polarograma típico obtenido por PPDRA directo en donde aparecen simultáneamente los picos del zinc, cadmio, plomo y cobre fue utilizado como criterio para el ordenamiento y secuencia de redacción de los metales estudiados (Fig.2).

La curva de calibración (Fig. 3) utilizando el modelo por adición de estándar, permitió determinar de manera directa las concentraciones nominales de los metales en la misma matriz de la muestra, disminuyendo el error por matriz, a diferencia de la curva de calibración normal o estándar externo, el cual utiliza como matriz agua pura. Otros estudios (Karim *et al.*, 2012 y Ni *et al.*, 2001) han utilizado modelos de regresión vectorial y quimiométricos para cuantificar por PPD.

La necesidad de determinar la incertidumbre del blanco tal como se señala en Skoog *et al.*, 2007, para la determinación de los límites de detección y cuantificación (LD) y (LC) fueron obviados utilizando el modelo de intervalos de confianza superior e inferior como se señala en la Fig. 4, (Meier *et al.*, 1994). Los valores encontrados fueron bajos en el orden de los $\mu\text{g.L}^{-1}$, y la precisión relativa entre 2 y 3 % fueron satisfactorios para las bajas concentraciones encontradas (Cuadro 1).

En el cuadro 2 se resalta el Zn como el elemento más abundante y variable ($9 - 114 \mu\text{g.L}^{-1}$). Su distribución espacial muestra concentraciones comparables en los sectores 1 y 2, alineados geográficamente y un aumento abrupto en el área industrial (Estación 3), donde alcanza su máxima concentración. En la estación 4, la concentración registrada fue $64 \mu\text{g.L}^{-1}$. Estas dos masas de agua convergen en la estación 5, donde la concentración disminuyó a $9 \mu\text{g.L}^{-1}$. En la estación 6 se elevan a los niveles iniciales ($22 \mu\text{g.L}^{-1}$). Este metal no evidencia una distribución espacial homogénea, siendo sus aportes contaminantes variables en todo el recorrido del río.

Todas las concentraciones de Cd fueron menores al límite de detección ($1.6 \mu\text{g.L}^{-1}$), por lo que los niveles detectados no son confiables por carecer de precisión. No obstante queda demostrado la sensibilidad y utilidad del método PPDRA para concentraciones muy bajas.

Sin embargo, en el caso del Pb registrado en las estaciones 1 al 3, se pudieron determinar las concentraciones en las estaciones 1 al 3 con precisión ($4.2 \mu\text{g.L}^{-1}$; $8.4 \mu\text{g.L}^{-1}$, $6.4 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente). En las estaciones 4 al 6, los niveles detectados estuvieron por debajo del límite de detección ($1.8 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Respecto al Cu, el intervalo de concentraciones obtenido ($< \text{LD} - 70.0 \mu\text{g.L}^{-1}$) denota una distribución muy heterogénea, lo que demuestra que el método permite determinar niveles amplios del metal. El Cu, menos abundante que el Zn, sus valores estuvieron por debajo del límite de detección (estaciones 1 y 4); valores opuestos se obtuvieron en la estación 3 y 5 respectivamente ($22.0 \mu\text{g.L}^{-1}$, $15.2 \mu\text{g.L}^{-1}$). En la estación 6 se registraron valores de $70.0 \mu\text{g.L}^{-1}$.

CONCLUSIONES

- El modelo de adición de estándar y el de intervalo de confianza superior e inferior resultaron apropiados para incorporarlo a la técnica de PPDR.
- El método desarrollado demostró ser efectivo y eficaz para determinar concentraciones muy diluidas de metales traza en aguas, generando resultados precisos.
- El orden de abundancia de los metales presentó la siguiente secuencia: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$.
- En cuanto a los sectores estudiados, el orden de afectación fue: estación 3 > estación 6 > estación 5 > otros sectores 1, 2, 4.

SUMMARY

APPLICATION OF ANODIC STRIPPING DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY IN THE DETERMINATION OF HEAVY METALS Zn, Cd, Pb, Cu, IN THE MATASNILLO RIVER (PANAMÁ).

The concentration of Zn, Cd, Pb, Cu was determined in water samples of six-point from the Lower Basin of the Matasnillo River (Panama) using Differential Pulse Anodic Stripping Polarography (DPASP) because this is an appropriate, sensitive and effective technique for detecting trace metals at very low levels ($\mu\text{g.L}^{-1}$). The method of analysis was validated with standard addition, limit of

detection, limit of quantification and precision. The abundance of metals decreased in the following order: Zn (9 - 114 $\mu\text{g.L}^{-1}$) > Cu (<detection limit - 70.0 $\mu\text{g.L}^{-1}$) > Pb (<LD-8.4 $\mu\text{g.L}^{-1}$) > Cd (<LD). The contents evidenced contributions of anthropogenic activities that do not surpass the demands of the Panamanian government, nevertheless they can represent risks in natural channels.

KEY WORDS

Trace metals, polarography, differential pulse, anodic stripping, zinc, cadmium, lead, copper

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUTORIDAD NACIONAL DEL AMBIENTE (ANAM). 2004. *Informe del estado del ambiente*, 100 pp.
- DURÁN, I.L., M.V. FUENTES y J.A. GÓMEZ, H., 2004. Concentración de cadmio, plomo y cobre en *Anadara tuberculosa* del manglar de la Isla Taborcillo, Punta Chame, República de Panamá. **Tecnociencia**. Vol. 6. No. 2, 91-104.
- ESCOBAR, Francisco, ROBLES, Elizabeth, Trabajo de Graduación, Universidad de Panamá. *Determinación de Metales Pesados de Aguas Naturales Circundantes a Industrias*, Panamá, 1986, p. 115.
- FUENTES, M.V. 1999. Metales trazas en los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, Edo. Sucre, Venezuel. **Scientia**. Vol. 14, No. 1, 97-116.
- HERRERA, Rodolfo A., CÁDIZ, Rubén D., *Determinación de Algunos Metales Pesados en las Areas Adyacentes a la Isla Taboguilla*, Trabajo de Graduación, Universidad de Panamá, 1987, p.135.
- MARTÍNEZ, G. SENIOR, W. 2001. Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de la pluma del Río Manzanares, Venezuela. **Interciencia** 26(2): 51-61.
- MEIER, P; Zund, R.. *Statistical Methods in Analytical Chemistry*. Wiley Interscience, 1994. 344 pp.
- NI, Y., N., WANG, L., y KOKOT, S. (2001). Simultaneous determination of nitrobenzene and nitro-substituted phenols by differential pulse voltammetry and chemometrics. **Analytical Chimica Acta**, 431, 101-113.
- PÉREZ, Mariluz B., VÁSQUEZ, Kathuska N., *Estudio Comparativo de los Parámetros Físicoquímicos y Determinación de Metales Pesados por el Método de Absorción Atómica de Tres Sectores de las Aguas del Río Matasnillo*. Trabajo de Graduación, Universidad de Panamá, 1997, p. 128.
- RODRÍGUEZ, V; REYES, A.; AHUMADA, L.1998. *Determinación de metales traza en la columna de agua en la región norte de los fiordos y canales del sur de Chile*. Congreso de la Sociedad Chilena de Química. División de Química Analítica y ambiental. Universidad Católica del Norte. Antofagasta. 26 – 30 de octubre 1998.

- SKOOG, Douglas A. *et.al. Principles of Instrumental Analysis*, 6 ed. Thomson Brooks/Cole, 2007.
- SENDIL, O., MOHAMMED, N., SOMER, G., 2012. Simultaneous determination of Cr (III) and Cr (VI) using differential pulse polarography and application to Gerede River. **Turkish Journal of Chemistry**. Vol. 36, Issue 2, p. 335-346.
- SOMER, G., CALISKAN, A. C., SENDIL, O. 2015. A new and simple procedure for the trace determination of mercury using differential pulse polarography and application to a salt lake sample. **Turkish Journal of Chemistry**. Vol.39. p. 639 - 647.
- SOMER, G., KALAYCI, S. 2014. A new and sensitive method for the determination of trace arsenic using differential pulse polarography. **Canadian Journal of Chemistry**. Vol. 92, Issue 3, p.221-227.
- SOMER, G., KALAYCI, S., SENDIL, O., 2016. A new and direct method for the determination of trace elements in spinach using differential pulse polarography. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. Vol. 778, p. 49-52.
- SOMER, G., KALAYCI, S., ALMAS, Z., 2016. A new, fast and sensitive method for the determination of trace amounts of nitrite using differential pulse polarography. **Nitrix Oxide**. Vol. 57, p. 79-84.
- SOMER, G., KALAYCI, S., SENDIL, O. 2014. A new sensitive method for the determination of trace mercury by differential pulse polarography: Application to raw salt sample. **Journal of Analytical Chemistry**. Vol. 69, Issue 11, p. 1083-1088.
- UNAL, U., SOMER, G., 2011. A new and simple procedure for the polarographic speciation and determination of trace inorganic As(III) and As(V) specie. **Turk J Chem** 35, 779 – 792.
- YILMAZ, U., SOMER, G., 2016. New, Fast and Sensitive Polarographic Method for the Determination of Trace Amounts of Nitrate and Application to Raw Potatoes: **Gazi University Journal of Science**., Vol. 29, Issue 2, p. 285-291. 7 p.
- YILMAZ, Ü., KEKILLIOGLUB, A., y MERTB, R., 2013. Determination of Gallic Acid by Differential Pulse Polarography: Application to Fruit Juices 1, **Journal of Analytical Chemistry**, Vol. 68, No. 12. pp.
- WILLARD, H.H., DEAN, L.L. y SETTLE, J. 1991. 1064–1069. *Métodos Instrumentales de Análisis*. México: Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION GENEVA (WHO). Environmental 1989. Lead-Environmental Aspects. Health Criteria, 85.

Recibido: 15 de enero de 2014.

Aceptado: 20 de febrero de 2017.