

Evaluación analítica para la determinación de fósforo total en aguas por el método del ácido ascórbico

Analytical evaluation for the determination of total phosphorus in water by ascorbic acid method

COLCIENCIAS TIPO 1. ARTÍCULO ORIGINAL

RECIBIDO: SEPTIEMBRE 5, 2013; ACEPTADO: SEPTIEMBRE 28, 2013

Carlos Alberto Severiche Sierra
cseveriches@gmail.com

Judith Yaneth Luna Jara
jluna@acuacar.com

Humberto Gonzalez García
hgonzalez@acuacar.com

Laboratorio de Calidad de Aguas - Aguas de Cartagena S.A. E.S.P. Cartagena, Colombia

Resumen

Se hallaron los límites de detección y cuantificación, la precisión y la exactitud para las determinaciones de fosforo total en aguas por método colorimétrico del acido ascórbico. El objetivo fue confirmar la aplicación correcta del método para el análisis de aguas. Se trabajó con muestras de agua de diferente procedencia, siguiendo estrictamente los protocolos de verificación. Los resultados encontrados son satisfactorios en precisión y exactitud.

Palabras Clave

Agua; colorimetría; exactitud; fosforo total; Precisión.

Abstract

It was found limits of detection and quantification, precision and accuracy for the determination of total phosphorus in water by ascorbic acid colorimetric method. The aim was to confirm the correct application of the method for water analysis. It worked water samples of different origin, being followed strict protocols verification. Results were found satisfactory precision and accuracy.

Keywords

Water; colorimetry; accuracy; total phosphorous.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua (ríos, lagos y mares) es producida, principalmente, por el vertimiento de aguas servidas, basuras, relaves mineros, productos químicos y desechos industriales. Las descargas municipales, industriales, agrícolas y los vertimientos de residuos oleosos de la actividad marítima y portuaria, así como la actividad petrolera, son las principales fuentes de contaminación y deterioro de las aguas; ocasionan la presencia de tóxicos orgánicos, metales pesados, sólidos suspendidos, microorganismos patógenos y nutrientes a los ambientes, los cuales afectan el bienestar de los ecosistemas y la calidad de vida de los grupos humanos (San Sebastián, Armstrong, & Stephens, 2001; Quintero, Rendón, Agudelo, Quintana, & Osorio, 2010).

La concentración de fosfatos en los cuerpos de agua superficial representa un problema debido a la reproducción geométrica de los organismos unicelulares que dependen del fósforo como fuente de alimentación (Díaz, Gonzaga, & Contreras, 2007).

En las aguas naturales y residuales, el fósforo se presenta mayoritariamente en forma de fosfatos. Estos son clasificados en ortofosfatos, fosfatos condensados (piro, meta y otros polifosfatos) y fosfatos enlazados orgánicamente. Los fosfatos se encuentran en solución, en partículas o detritus o en cuerpos de organismos acuáticos y pueden provenir de diversas fuentes (Romero, 2009).

Entre las fuentes de fósforo de origen natural cabe mencionar a los depósitos y rocas fosfóricas las cuales desprenden fósforo, en forma de ortofosfatos principalmente, mediante erosión. Las fuentes antropogénicas puntuales incluyen las aguas servidas domésticas e industriales; las fuentes no puntuales están asociadas con la escorrentía de áreas agrícolas y domésticas (Calvo, 2013).

Los organismos dependen del fósforo, que es esencial para su crecimiento (y puede ser el nutriente limitador del crecimiento); la descarga de aguas residuales brutas o tratadas, drenados agrícolas o ciertos residuos industriales a ese cuerpo de agua, puede estimular el crecimiento de micro y macrorganismos acuáticos fotosintéticos en grandes cantidades, lo cual puede alterar el balance de la vida en este medio (Romero, 2009).

El fósforo es considerado como un parámetro crítico en la calidad del agua debido a su influencia en el proceso de eutrofización, de ahí la importancia de disponer de

técnicas analíticas y de muestreo adecuadas para la determinación de la concentración de las diferentes especies que pueden estar disueltas en el agua, adsorbidas sobre partículas o asociadas con organismos acuáticos (Arboleda, 2000).

Una fracción del P presente en los fertilizantes orgánicos e inorgánicos es adsorbida por las plantas, otra fracción es arrastrada por el agua y el resto se acumula en el suelo y sedimentos, lo cual trae como consecuencia la presencia de cantidades elevadas de este elemento en ríos y lagos.

Las lluvias también contribuyen con una cantidad importante del fósforo total presente en las aguas superficiales (Díaz et al., 2007). La concentración de P en agua de lluvia varía con el tiempo y el espacio, reportando concentraciones más altas en zonas industriales y agrícolas durante la estación de verano (Díaz et al., 2007; Sarabia, 2011).

El aumento en la demanda de agua potable se debe al crecimiento demográfico mundial, al rápido desarrollo económico y social, a la urbanización acelerada, y a las mejoras en el nivel de vida y los ecosistemas circundantes (Cheng, Hu & Zhao, 2009). El control de la calidad del agua es muy importante, ya que esta es el medio de transporte de microorganismos y elementos químicos que puedan impactar la salud y el ambiente (Arboleda, 2000).

El fósforo se encuentra en las aguas naturales y residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos (ortofosfatos, polifosfatos y fosfatos orgánicamente enlazados). El fósforo total es la suma de los compuestos de las tres formas de fósforo (Rice, Baird, Eaton, & Clescerl, 2012).

El análisis del fósforo total incluye dos pasos principales en los métodos; inicialmente la conversión de otras formas de fósforo (polifosfatos y fosfatos orgánicos) en ortofosfato disuelto e hidrólisis ácida y digestión oxidante de la materia orgánica.

Hay tres métodos de digestión principales: con ácido perclórico, el más drástico y lento, recomendado sólo para muestras difíciles, como las de sedimentos; con ácidos nítrico y sulfúrico, recomendado para la mayoría de las muestras –la hidrólisis y la digestión se realizan simultáneamente–; y con persulfato de amonio o potasio, el más sencillo. La determinación colorimétrica del ortofosfato disuelto, estos en medio ácido al reaccionar con molibdato de amonio y tartrato de potasio y

antimonio, dan un complejo fosfomolibdico, el cual es reducido por ácido ascórbico a azul de molibdeno, de color azul (Rice et al., 2012).

En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación analítica del método por digestión nítrico-sulfúrico y espectrofotometría visible, para la determinación de fósforo total en aguas.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

El método trabajado es el 4500-P A, B y E, contenido en la edición 22 del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Rice et al, 2012). El método original plantea el uso de celdas de 0.5, 1.0 ó 5.0 cm de paso óptico, según el rango de contenido de la muestra. Sin embargo, se presenta una discrepancia al plantear que el espectrofotómetro debe tener un paso de luz mínimo de 2.5 cm. Por tanto, no queda explícito qué celda y para qué concentraciones, utilizar. En nuestro caso se emplea celda de 1 cm e intervalo de trabajo de 0.125 a 1.00 mg/L. Este método es apropiado para aguas residuales y naturales.

De ocurrir precipitación en alguna muestra, ésta debe filtrarse previo a su determinación colorimétrica. Algunas sustancias como arseniatos, cromo VI y nitritos pueden causar interferencias en la determinación colorimétrica, pero es poco probable encontrar las concentraciones necesarias para que éstas se manifiesten, después de la digestión previa.

A continuación se muestra la ruta desarrollada.

Toma, preservación y almacenaje de muestras. Recoger como mínimo 100 mL de muestra, simple o compuesta en envase plástico (polietileno o polipropileno) o de vidrio. Preservar con ácido sulfúrico concentrado hasta pH < 2. Almacenar a temperatura $\leq 6^{\circ}\text{C}$ por un período máximo de 28 días.

Equipos y materiales. Espectrofotómetro para trabajar a 880 nm con celdas de 10 mm de paso óptico, plancha calefactora, y vidriería (erlenmeyers y balones aforados).

Reactivos. Todos los reactivos son de grado analítico, excepto se indique alguna especificación. Para la preparación de reactivos, patrones y muestras, se emplea agua desionizada. ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado, hidróxido de sodio 8N, solución acuosa indicadora de fenoftaleína, ácido ascórbico 0.1 M, ácido sulfúrico 5 N, solución de heptamolibdato de amonio al 4%, solución de tartrato doble de antimonio y

potasio, reactivo combinado para fosfato, solución patrón de fósforo total y solución de trabajo de Fósforo 2.5 mg/L.

Procedimiento. Las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo. El análisis comprende dos etapas: digestión y determinación espectrofotométrica. Mensualmente se debe realizar una curva de calibración con al menos cuatro patrones y siete blancos. Los blancos y los patrones de calibración tienen que someterse al mismo proceso de digestión que las muestras.

A partir de la solución de trabajo de 2.5 mg P/L, se preparan los patrones, de los que se emplean 50 mL para su digestión.

1) Digestión

Las muestras de aguas residuales se trabajan directamente con 5 mL ó 10 mL, de acuerdo con su aspecto físico; para otros tipos de agua, de acuerdo con su aspecto físico, digerir hasta 50 mL. Para los patrones y blancos de la curva, usar 50 mL. Seguidamente, añadir 1 mL de ácido sulfúrico concentrado y 5 mL de ácido nítrico concentrado. Colocar en la plancha calefactora a baja temperatura dentro de la cabina extractora hasta casi sequedad. Cerciorarse que esta digestión se torne incolora por volatilización del HNO_3 remanente. Retirar de la plancha, dejar enfriar y adicionar 20 mL de agua, fenolftaleína y NaOH 8N hasta la aparición de un débil tinte rosado, dejar enfriar nuevamente. Llevar a 100 mL en balón aforado con agua las muestras, los blancos y patrones. Una vez enrasadas las muestras, trasvasar una alícuota de 50 mL a un erlenmeyer de 125 mL.

2) Determinación espectrofotométrica

Adicionar a cada muestra 8 mL del reactivo combinado y agitar; luego dejar desarrollar color al menos 10 minutos; antes de 30 minutos, leer absorbancias a 880 nm. Si la absorbancia de la muestra resultase mayor que la del mayor patrón, es necesario repetir el proceso mediante la lectura de diluciones de la muestra, para lo que deben realizarse como mínimo dos diluciones; se calcula el coeficiente de variación y si éste no supera 10 %, se informa el valor promedio; en estos casos, es necesario multiplicar previamente por el factor de dilución. Las diluciones de fósforo deben trabajarse previo el desarrollo de color, empleando el excedente de muestra digerida, una vez concluya este paso, se procede al desarrollo de color, y posterior lectura.

En función del espectrofotómetro utilizado, el resultado se obtendrá directamente en la curva de calibración del equipo. Se expresará con dos cifras significativas. Se debe consultar los datos de la curva vigente para informar aquellos resultados que resulten menores al límite de detección. Con cada lote de muestras debe analizarse un blanco y evaluarse la exactitud, mediante un patrón o recobrado.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los protocolos de verificación, se evaluaron los siguientes parámetros: límite de cuantificación, límite de detección, precisión, exactitud, recuperación de adiciones conocidas (exactitud en matriz) (Cortés & García, 2009; Cortés, 2010).

A continuación se exponen e interpretan los resultados obtenidos en los ensayos de verificación del método, que se realizaron siguiendo el procedimiento de análisis referenciado y con el equipamiento disponible en el laboratorio.

Los resultados descritos se obtuvieron con muestras de aguas residuales, marinas, así como muestras certificadas comerciales y las empleadas en las pruebas de desempeño del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales [IDEAM].

Exactitud. Se midió teniendo en cuenta las pruebas de evaluación de desempeño del IDEAM, con resultados satisfactorios desde 2007 con puntajes de 80 (2008), 90 (2007 y 2010) y 100 (2009). Además se halló este parámetro de calidad analítica con pruebas de añadido-recobrado (Cortés & García, 2009; Cortés, 2010), con agua residual (5 muestras diferentes con 2 ó 3 adiciones, recobrados entre 94.3 y 104.5%) y de mar (1 muestra con 2 adiciones, recobrados 102.1 y 102.2%) demostrando así, respecto de esta parte, la aplicabilidad de la metodología.

Precisión. Para evidenciarla se recurrió a la repetibilidad (Velázquez, Pimentel, & Ortega, 2011; Ríos, Maroto, & Bosque, 2011), para agua residual añadida ($n=2$), 1.0% y para nueve (9) muestras de agua residual analizadas por duplicado o triplicado, CV variaron entre 0.9 y 18.1%, con promedio de 6.9%. Con base a los contenidos de fósforo (1.9 a 15.3 mg/L) y la tabla de Horwitz, puede considerarse satisfactoria la repetibilidad. Para hacer más completo el estudio de la precisión, se halló la reproducibilidad interna (Ríos, et al., 2011), se trabaron muestras de agua residual, patrones comerciales y muestras

certificadas. En la Tabla 1 se ilustran los resultados de este parámetro analítico.

Tabla 1 . Reproducibilidad interna

Tipo de muestra	CV%	n	notas
Agua residual	2.1	3	Igual analista, 3 días diferentes
Estándar comercial (25.5 mg/L)	3.3	59	2 analistas durante 20 meses
Estándar comercial (2.51 mg/L)	3.2	19	2 analistas durante 6 meses
Muestra certificada	1.6	5	1 analista durante 3 meses

Tomando como referencia la curva de calibración y los resultados de las 7 curvas en el período julio 2011 a marzo 2012, se tiene que el intervalo de trabajo está comprendido en 0.125-1.00 mg/L; el coeficiente de correlación varía de 0.9994 a 0.9999; la pendiente se establece en 0.284-0.308; el intercepto está de 0.084 a 0.096; límite de detección ($X_{bl} + 3 S_{bl}$): 0.006-0.013 mg/L y límite de cuantificación ($X_{bl} + 10 S_{bl}$): 0.017-0.045 mg/L.

Concentración a reportar. 0.05 mg/L, la cual se considera satisfactoria para los requisitos de análisis. Este contenido no es típico de aguas residuales e incluso para aguas que deseen potabilizarse, es 10 veces menor que el valor máximo aceptable para fosfatos en agua potable (0.5 mg/L).

IV. CONCLUSIONES

El método estandarizado se fundamenta en aprovechar las potencialidades de la espectroscopia visible y la digestión nítrico-sulfúrica. Esta combinación proporciona una técnica fiable y rápida.

El procedimiento propuesto presenta adecuadas características de desempeño, por lo que puede definirse como un método preciso (coeficientes de variación <10%), veraz (no presenta sesgo significativo), con un adecuado intervalo de concentración y una concentración mínima a reportar baja (0.5 mg/L). Estas características permiten que el mismo se ajuste al propósito para el cual fue diseñado: la determinación de hidrocarburos totales en muestras de aguas de diferente procedencia.

La modificación introducida no afecta los resultados; de acuerdo con los datos obtenidos, el método se ajusta al uso propuesto y es adecuado para ser aplicado en las condiciones particulares del Laboratorio de Calidad de Aguas, de la empresa Aguas de Cartagena, S.A E.S.P.;

además se vuelve un método de referencia para otros laboratorios –ya que pueden reportar resultados correctos y confiables–, además de ser una guía a nivel internacional.

V. REFERENCIAS

- Arboleda, J. (2000). *Teoría y práctica de la purificación del agua*. Bogotá, Colombia: Mc-Graw Hill
- Calvo, G. (2013). Nueva metodología para valorar la calidad de las aguas superficiales para su uso como clase 2 en Costa Rica. *Revista Tecnología en Marcha*, 26(2), 9-19
- Cheng, H., Hu, Y., & Zhao, J. (2009). Meeting China's water shortage crisis: current practices and challenges. *Environmental Science and Technology Journal*, 43(2), 240-244
- Cortés, C. (2010). *Validación de métodos* [Docto. No. MP-CA005-02]. México D.F., México: Entidad Mexicana de Acreditación [EMA]
- Cortés, C. & García, R. (2009). *Validación con base en los criterios de aplicación de la Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas*. México D.F., México: Entidad Mexicana de Acreditación [EMA]
- Díaz, W., Gonzaga, B., & Contreras, N. (2007). Determinación del coagulante que permita la máxima remoción de fosfatos en agua cruda del río Otún. *Revista Scientia Et Technica*. 13(34), 607-612
- Quintero, L., Rendón, E., Agudelo, Y., Quintana, S., & Osorio, A. (2010). Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos. *Revista Gestión y Ambiente*, 13(3), 51-64
- E. Rice., R., Baird., A., Eaton., & L. Clescerl [Eds.]. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* [22th Ed.]. Denver, CO: American Public Health Association [APHA] American Water Works Association [AWWA] - Water Environment Federation [WEF]
- Ríos, F., Maroto, A., & Bosque, R. (2001). La validación de métodos analíticos. *Rev. Tec. Lab.* 22 (252), 12-17
- Romero, J. (2009). *Calidad del agua*, [3a. ed.]. Bogotá, Colombia: Escuela Colombiana de Ingeniería
- San Sebastián, M.; Armstrong, B.; & Stephens, C. (2001). La salud de mujeres cerca de pozos y estaciones de petróleo en Ecuador. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 9(6), 375-385
- Sarabia, I. (2011). Calidad del agua de riego en suelos agrícolas y cultivos del Valle de San Luis Potosí, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2(27). 103-113
- Velázquez, M., Pimentel, J., & Ortega, M. (2011). Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(1), 9-30

CURRÍCULOS

Carlos Alberto Severiche Sierra. Químico, Especialista en Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Magister en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente. Docente Catedrático de la Universidad de Cartagena y la Universidad Tecnológica de Bolívar. Experiencia en el Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras de Colombia [Invemar], en el Laboratorio de Calidad de Aguas de la empresa Aguas de Cartagena S.A., E.S.P. Beca Joven Investigador e Innovador del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia [Colciencias]. Representante Docente al Comité Curricular del Programa de Sistemas de Saneamiento Ambiental e Investigador del Grupo de Investigaciones en Sistemas Ambientales y

Materiales [GISAM] de la Universidad Tecnológica de Bolívar.

Judith Yaneth Luna Jara. Técnico especialista en análisis de laboratorio de aguas, Regente en Farmacia, con más de 25 años de experiencia en laboratorios analíticos ambientales; desde 1999 forma parte del Laboratorio de Calidad de Aguas de la empresa Aguas de Cartagena S.A., E.S.P., en Cartagena de Indias, Colombia.

Humberto González García. Químico de la Universidad de La Habana (Cuba), Doctor en Ciencias Químicas del Instituto Cubano de Ciencia; posee más de 60 publicaciones científicas y técnicas a cerca de la Química Analítica Ambiental. Desde 1998 es el Jefe del Laboratorio de Calidad de Aguas de la empresa Aguas de Cartagena S.A., E.S.P., en Cartagena de Indias, Colombia.