

Jornadas Iberoamericanas de Aspectos Metrológicos en Laboratorios de Calidad de Aguas

Cartagena de Indias, Colombia – Julio 2006

Intercomparación de métodos analíticos para la determinación de ortofosfato reactivo soluble (SRP)

Silva R., Baklayan P., Míguez D., Demaría K., Seoane I., Bado M.

Departamento de Aguas y Productos Químicos

Laboratorio Tecnológico del Uruguay – LATU

Montevideo - Uruguay





Laboratorio Tecnológico del Uruguay LATU





OBJETIVOS

- Ø Obtener datos analíticos y bibliográficos útiles para trazar la estrategia analítica.
- Ø Evaluar aspectos prácticos
- Ø Evaluar la estabilidad del desarrollo de color para distintas técnicas



TÉCNICAS UTILIZADAS

Espectrofotométricas

- I) APHA-4500-P-C a 400 nm
- II) APHA-4500-P-D a 690 nm
- III) ISO 6878:2004 a 700 nm
b 880 nm

Cromatográfica

- IV) ISO 10304/1



DESARROLLO DEL TRABAJO

- ∅ curvas de calibración e incertidumbre asociada
- ∅ análisis de tres muestras de referencia de concentraciones: 500, 1000 y 2000 $\mu\text{g P/l}$
- ∅ determinación de RSD y % de apartamiento
- ∅ estabilidad cinética de varios desarrollos de color



GENERALIDADES DEL FÓSFORO

- ∅ Nutriente más restrictivo en entornos de agua dulce
- ∅ Centro de atracción en la eutrofización
- ∅ Se presenta formando distintos compuestos en su ciclo
- ∅ Asociada a partículas:
 - AP- mineral general apatito
 - NAIP- inorgánico no apatito
 - OP- orgánico
- ∅ Libre accesible a plantas: SRP ortofosfato reactivo soluble
- ∅ La determinación del SRP indica sólo la parte residual, pero la metodología es generalmente parte de la del P total.
- ∅ Se encuentra en un amplio rango de concentraciones
- ∅ Ley de Código de Aguas (Ley N°14.859):
 - clases 1 a 4 máx 25 µg/L como P
- ∅ Para efluentes vertidos a cursos de agua: máx 5 mg/L



PRINCIPIO DE LOS MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

- ∅ Reacción en medio ácido del SRP con molibdato en presencia o ausencia de vanadato o antimonio
- ∅ Se forma un complejo fosfomolibdico amarillo o este es reducido por diferentes agentes a un complejo azul
- ∅ Según el reductor utilizado (ác. ascórbico o SnCl_2) varía: $\lambda_{\text{máx}}$ sensibilidad y estabilidad frente a la temperatura del complejo formado
- ∅ $\text{PO}_4^{3-} + 12 \text{MoO}_4^{2-} + 27\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12} + 12\text{H}_2\text{O}$

MÉTODO	Reactivo	Reductor	λ	Observación
APHA-C	VO_3	-----	400-420-470	Según exceso MoO_4^{2-}
APHA-D		SnCl_2	690	Efecto T
ISO6878	SbO	ác.ascórbico	882-700	SbO aumenta color



Espectrofotómetro UV-160A Shimadzu (UV-Visible)



Standard utilizado:

Merck lote 1.70398.0500.

Venc. 28/02/09



Cromatógrafo de Intercambio Iónico





Cromatógrafo de Intercambio Iónico

Marca Dionex 2500

Bomba Dionex GS50

Detector de Conductividad eléctrica ED50

Columna AS9-HC de 2 mm

Precolumna AG9-HC de 2 mm

T de trabajo: 30°C

Eluyente de trabajo: mezcla NaCO_3 0,0048 M /
 NaHCO_3 0,006 M



CONSTRUCCIÓN DE LAS CURVAS

Todas a partir del mismo estandar ($325,82 \pm 0,98$) mgP/l

Sol I ($65,16 \pm 0,22$) mgP/l para APHA-C e ISO1304

Sol II ($2,607 \pm 0,096$) mgP/l para APHA-D e ISO6878

Para las diluciones se utilizó agua desionizada Millipore

Todo el material de vidrio lavado con HCl dil. caliente

Camino óptico 1 cm

Línea de base con agua

La incertidumbre se calculó según EURACHEM/CITAC

Guide CG4 considerando la curva y la repetibilidad

Para cada técnica se utilizó la misma toma por triplicado

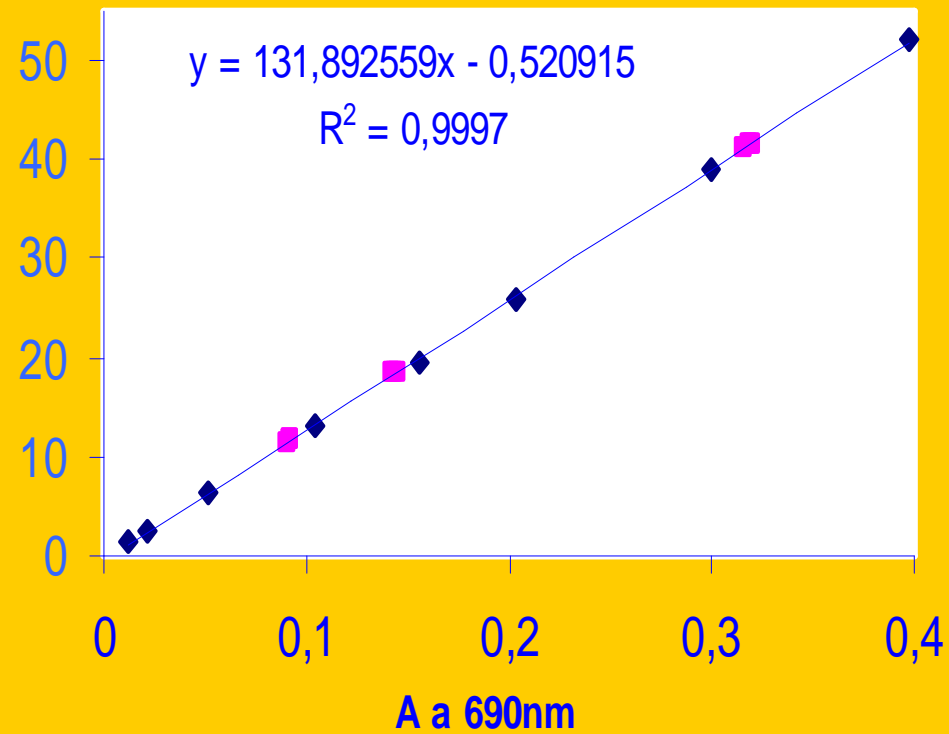


Valores recomendados

Técnica	Rango ($\mu\text{gP/L}$)	Ldd ($\mu\text{gP/L}$)
APHA C 400nm	1000 a 5000	157
APHA C 420nm	2000 a 10000
APHA C 470nm	4000 a 18000
APHA D 690nm	7 a 2000	34
ISO 6878 700nm	hasta 6400	12
ISO 6878 880nm	5 a 6400	12
ISO 1304/1 CII	33 a 6500	210

APHA-D

C(mgP/100ml)



Se recomienda aumentar el camino óptico



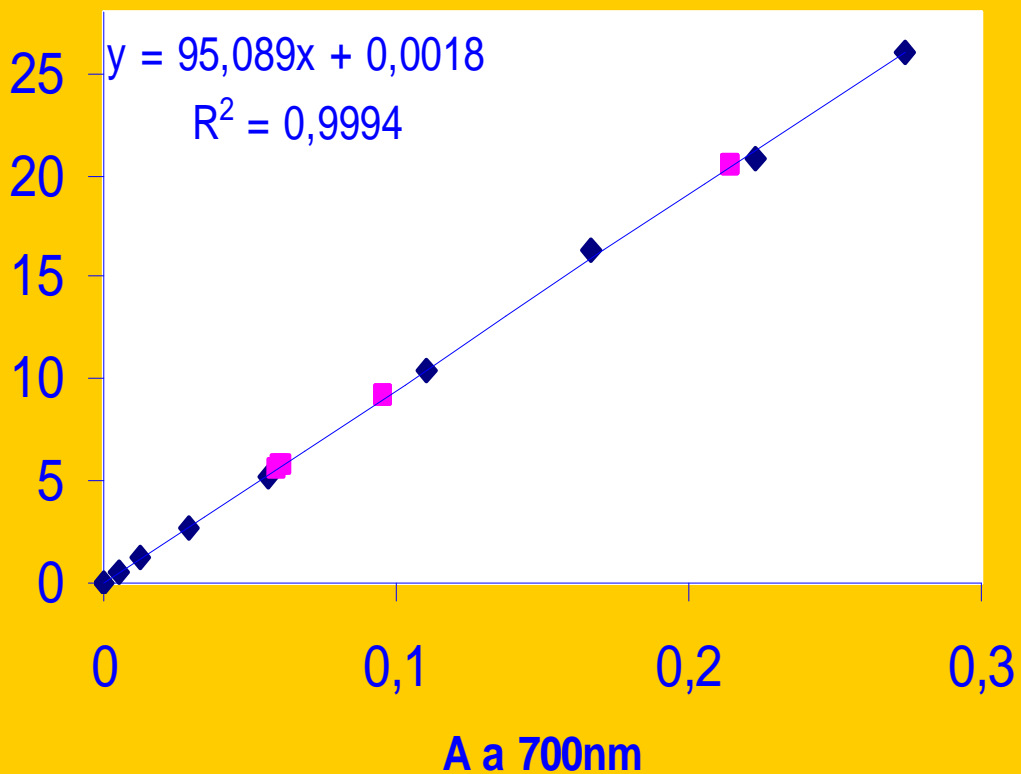
APHA-P-D 690nm

Muestra	$\mu\text{g/L}$	Media	RSD	%Apart	U($\mu\text{g/L}$)
A(565)	580,7	578	0,66	2,38	23
	574,1				
	580,7				
B(921)	930,2	923	0,71	0,28	23
	923,6				
	916,99				
C(2070)	2057,9	2071	0,64	0,05	30
	2071,1				
	2084,2				



ISO 6878 700nm

C(mgP/50ml)



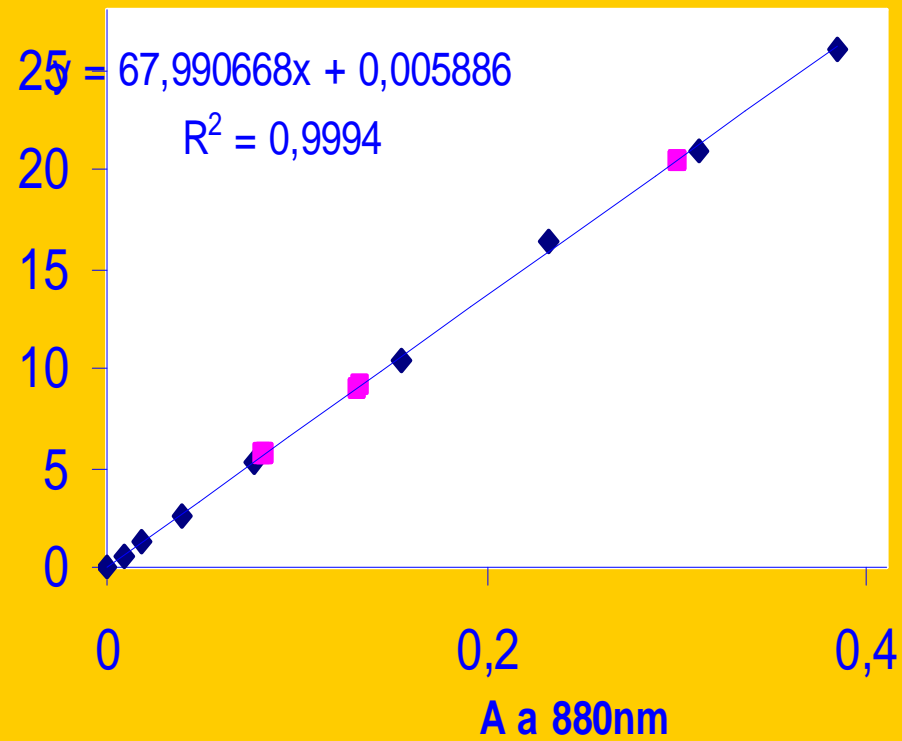


ISO 6878 a 700nm

Muestra	$\mu\text{g/L}$	Media	RSD	%Apart	U($\mu\text{g/L}$)
A(565)	561,2	571	1,67	1,01	40
	570,7				
	580,3				
B(921)	913,0	913	0	-0,86	38
	913,0				
	913,0				
C(2070)	2044,6	2045	0	-1,23	38
	2044,6				
	2044,6				

ISO 6878 880nm

C(mgP/50ml)



Se recomienda fijar rango de aplicabilidad para
700 Y 880 nm



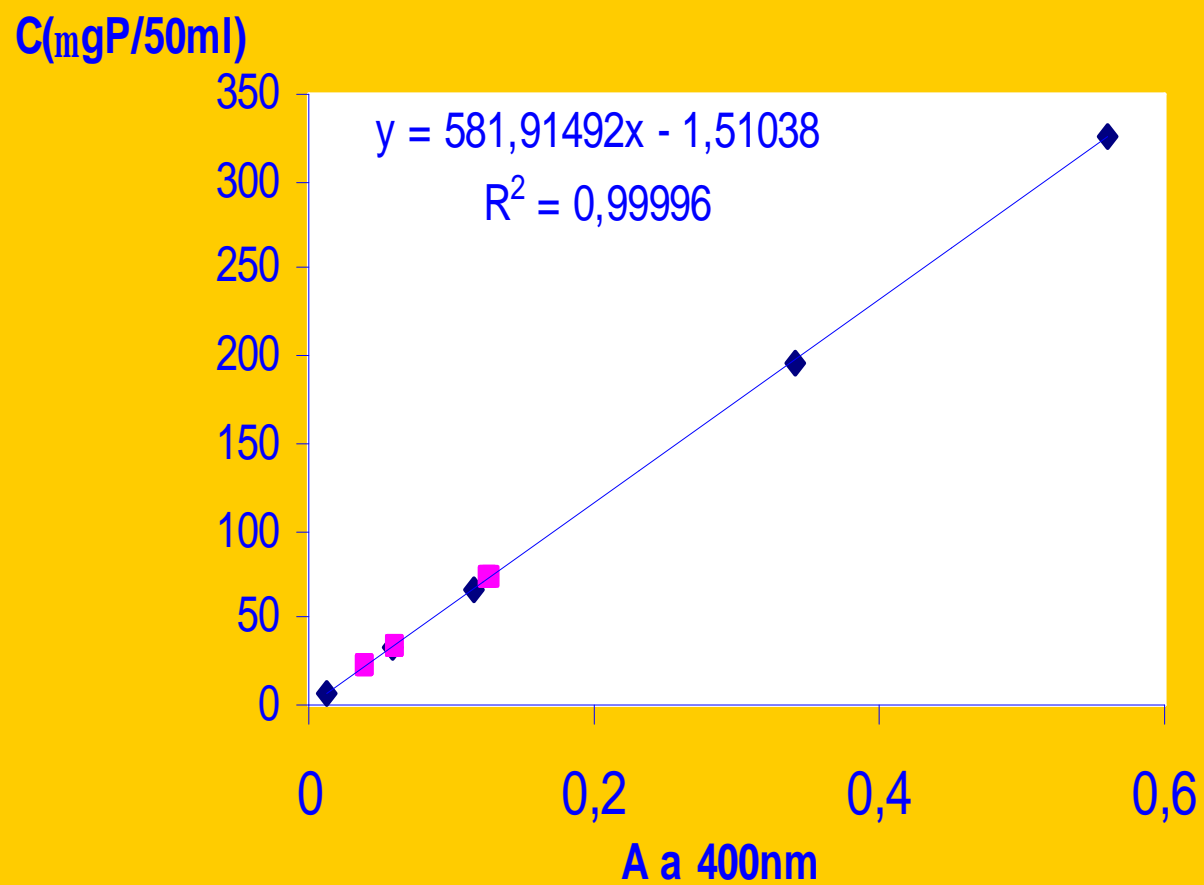
ISO 6878 a 880nm

Muestra	$\mu\text{g/L}$	Media	RSD	%Apart	U($\mu\text{g/L}$)
A(565)	558,1	563	0,70	-0,42	39
	564,9				
	567,9				
B(921)	898,1	900	0,44	-2,24	38
	904,9				
	898,1				
C(2070)	2040,3	2040	0	-1,43	43
	2040,3				
	2040,3				

Observar el sesgo negativo en todas las medias



APHA-C

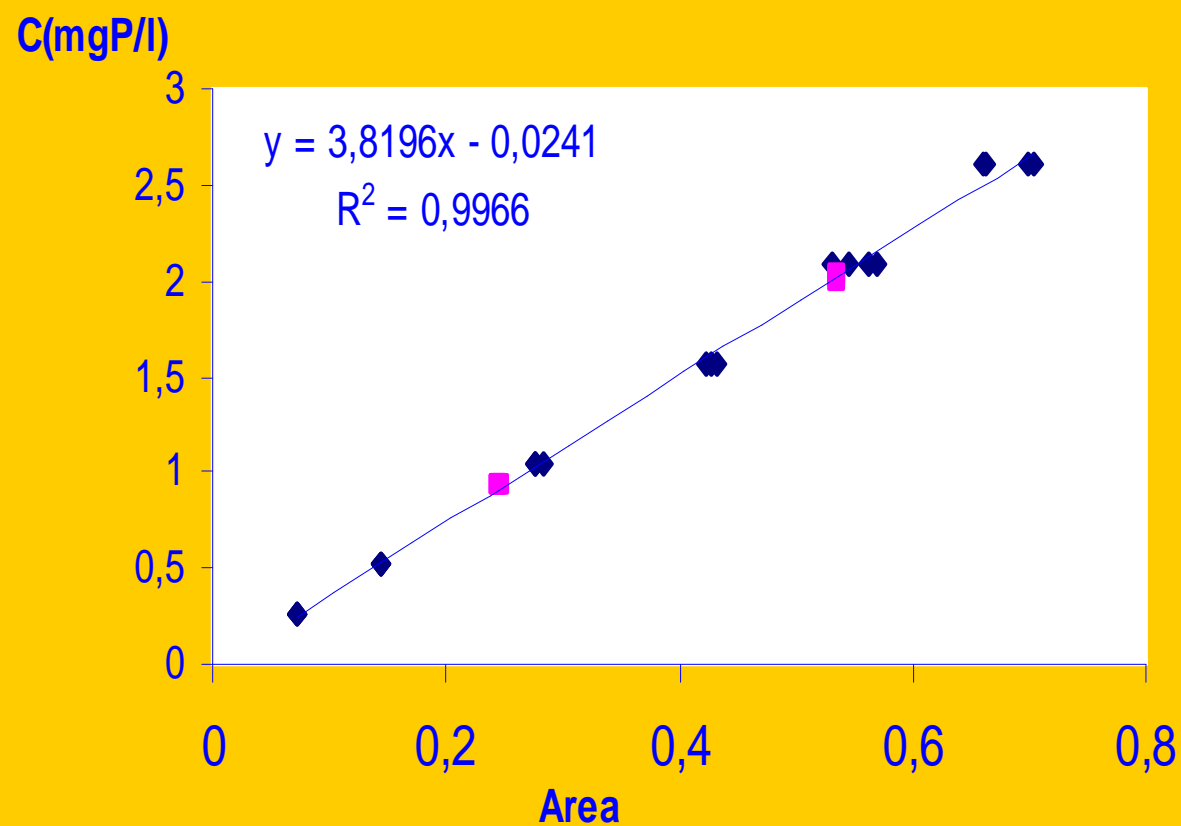




APHA-C a 400nm

Muestra	$\mu\text{g/L}$	Media	RSD	%Apart	U($\mu\text{g/L}$)
A(565)	605,3	578	3,12	9,05	53
	605,3				
	638,5				
B(921)	971,0	924	0	5,43	56
	971,0				
	971,0				
C(2070)	2068,4	2071	0,80	0,08	49
	2085,0				
	2051,7				

CROMATOGRAFICO



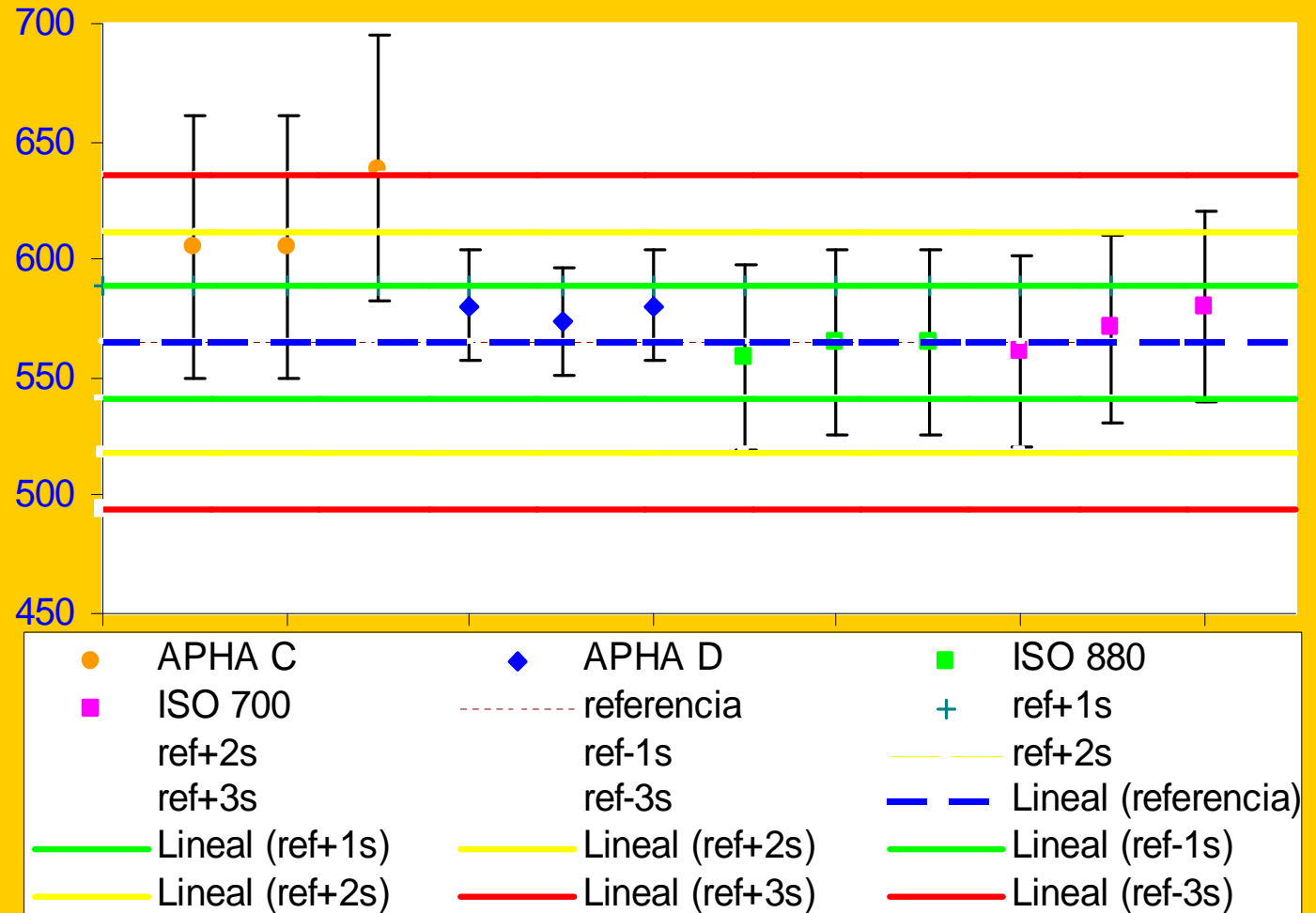
Alta dispersión a mayores concentraciones.



CROMATOGRAFÍA

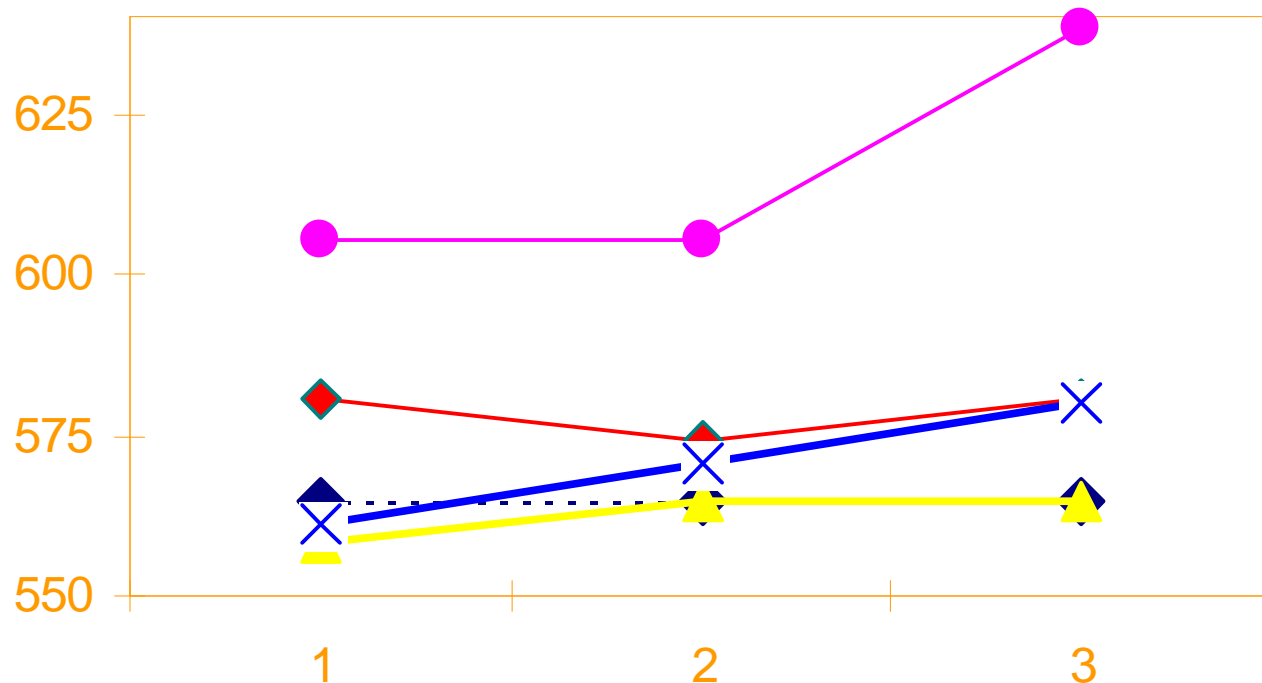
Muestra	$\mu\text{g/L}$	Media	RSD	%Apart	U($\mu\text{g/L}$)
B(921)	928,5	930	0,18	0,94	68
	928,9				
	931,6				
C(2070)	2021,9	2008	0,81	-3,00	71
	2012,0				
	1990,0				

INTERCOMPARACIÓN 565



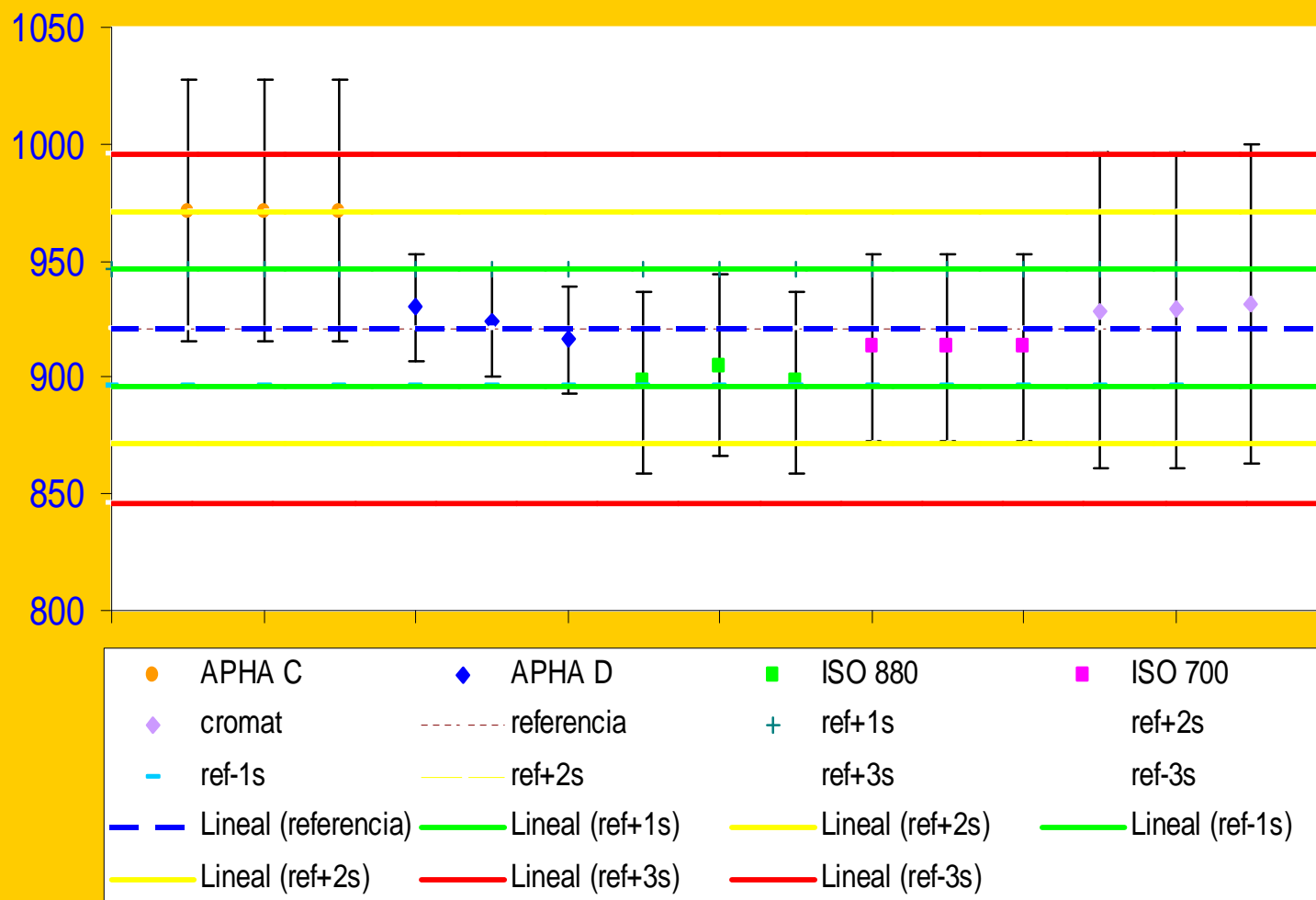
Para esta concentración APHA-C no es aplicable

565

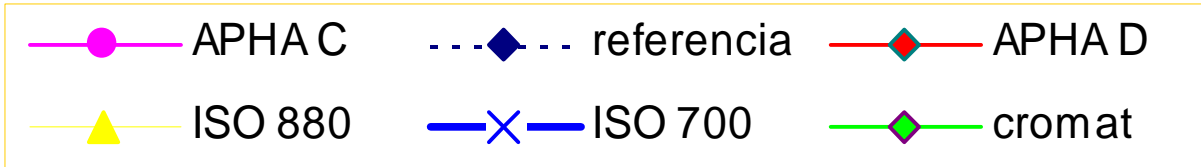
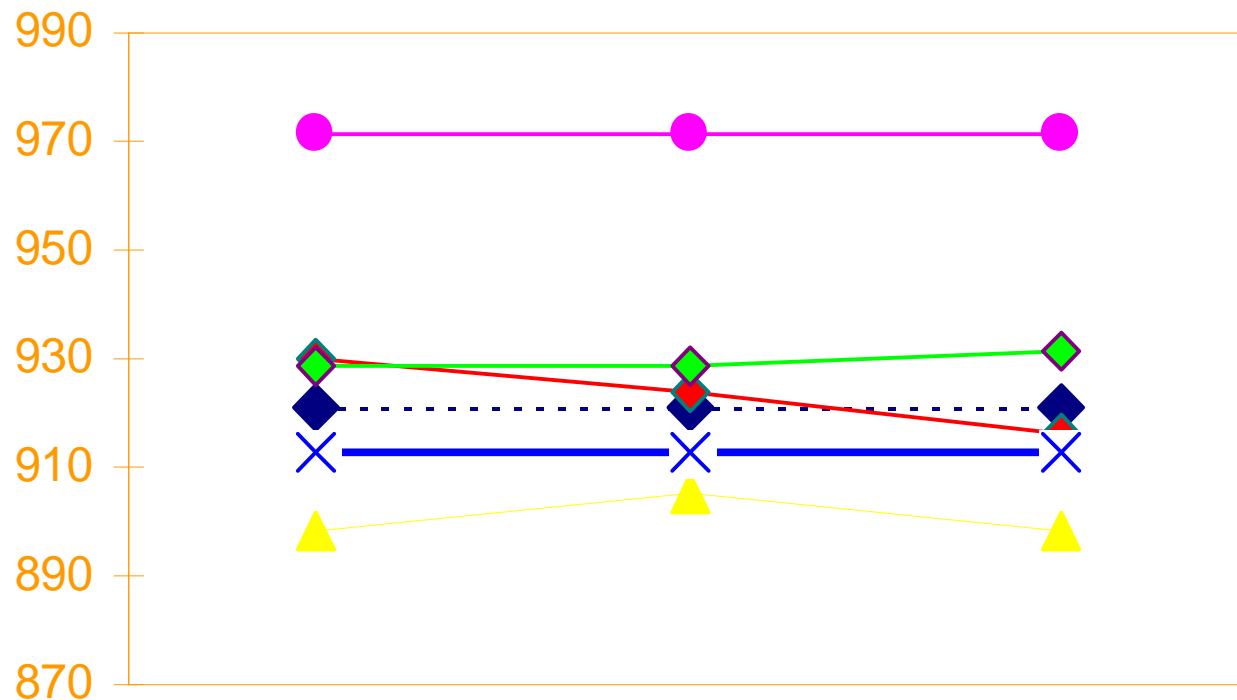


● APHA C ● referencia ● APHA D
 ▲ ISO 880 × ISO 700 ● cromat

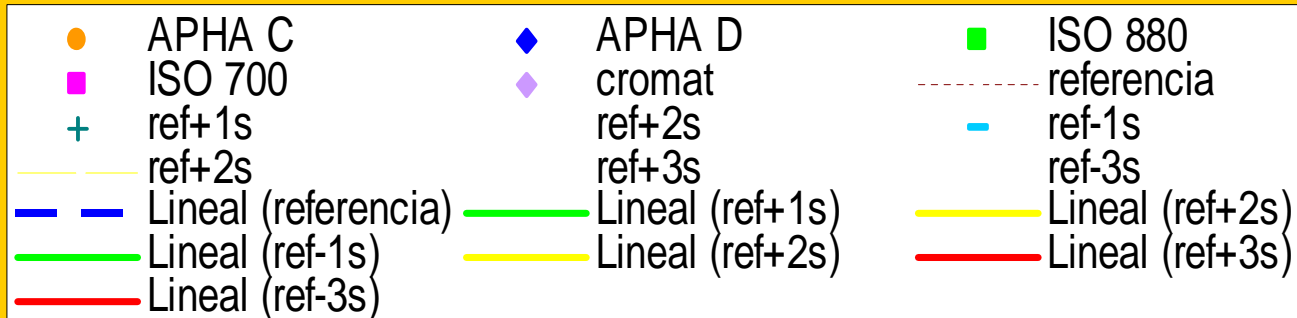
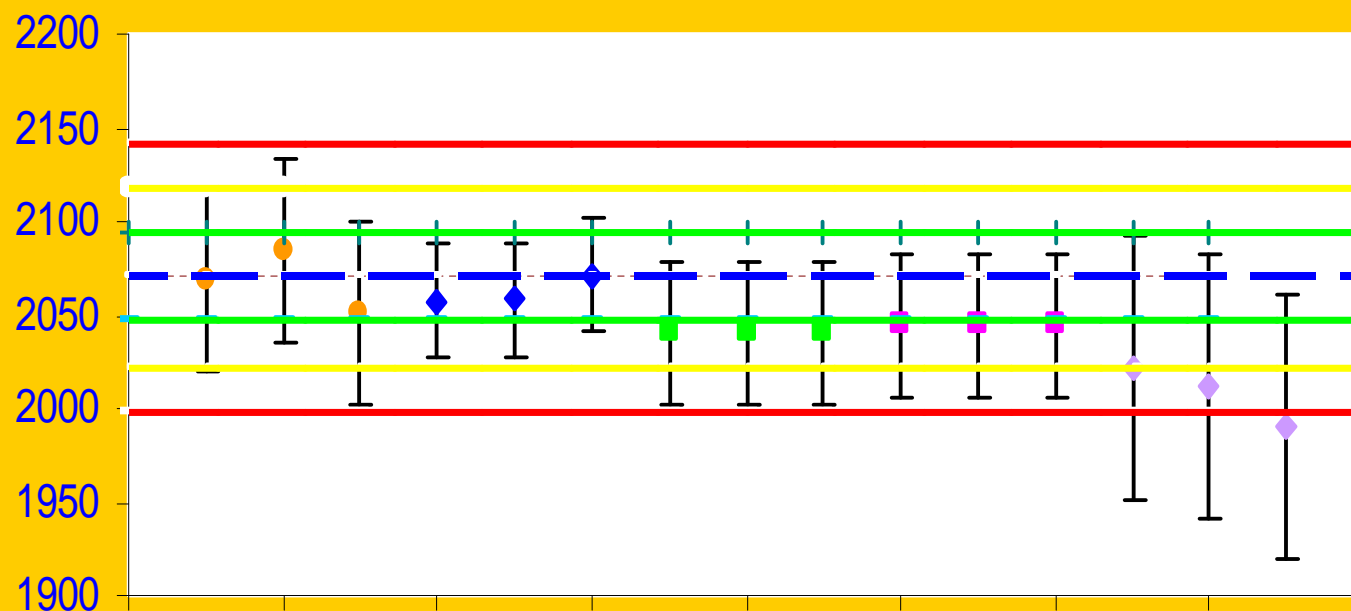
INTERCOMPARACIÓN 921



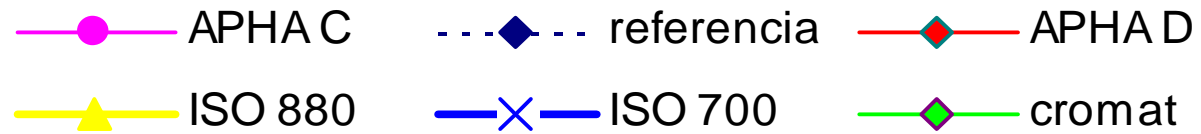
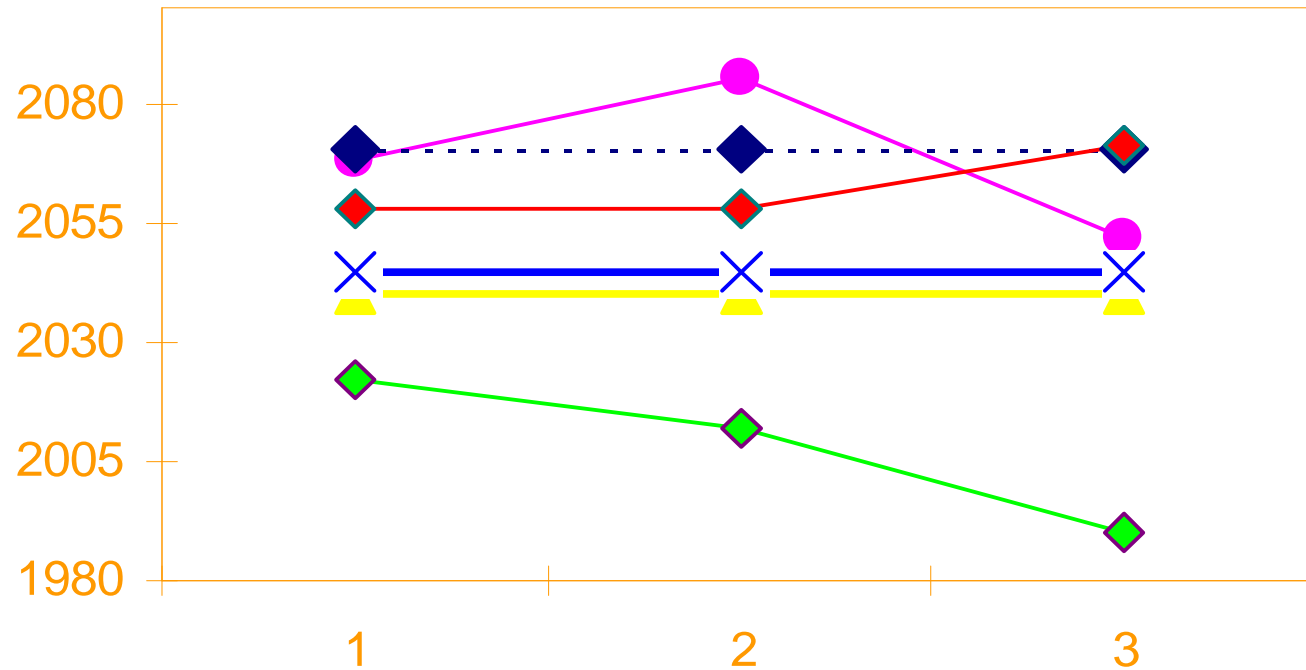
921



INTERCOMPARACIÓN 2070



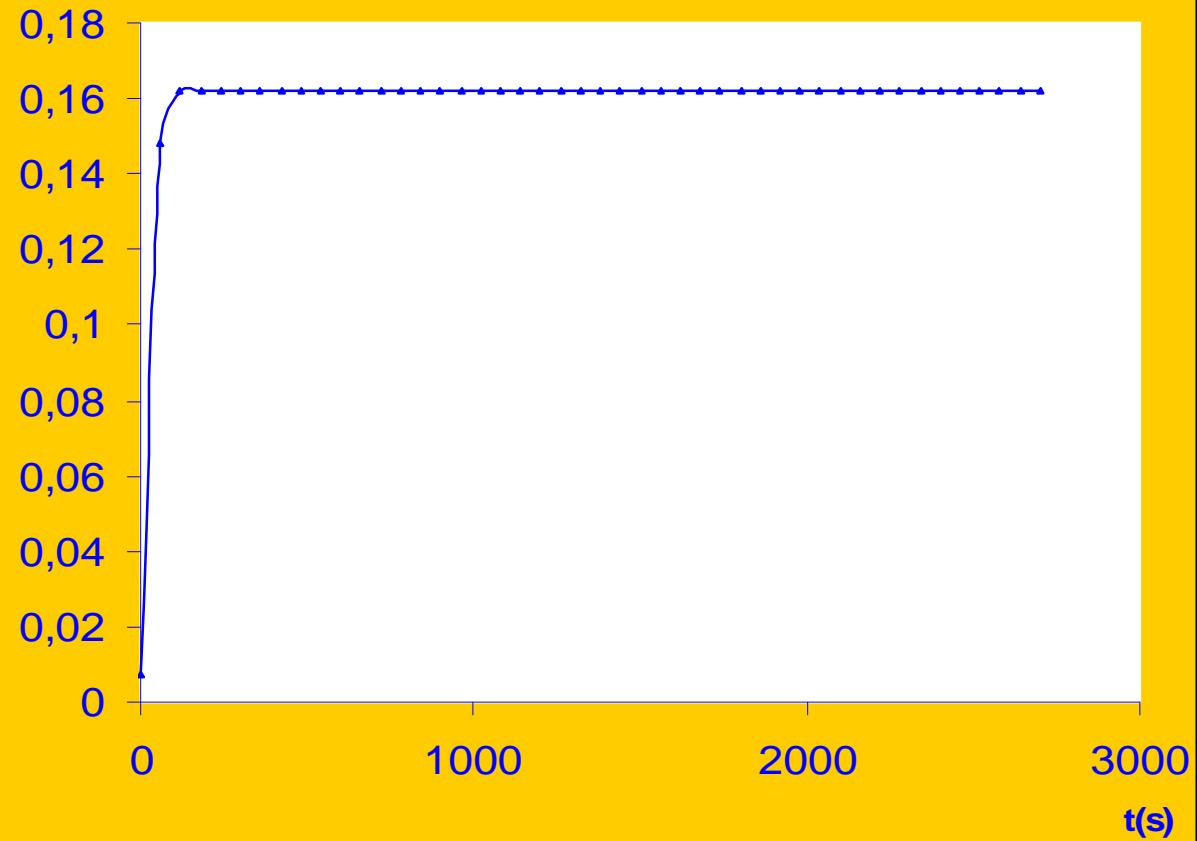
2070





Desarrollo Color ISO6878

A 880

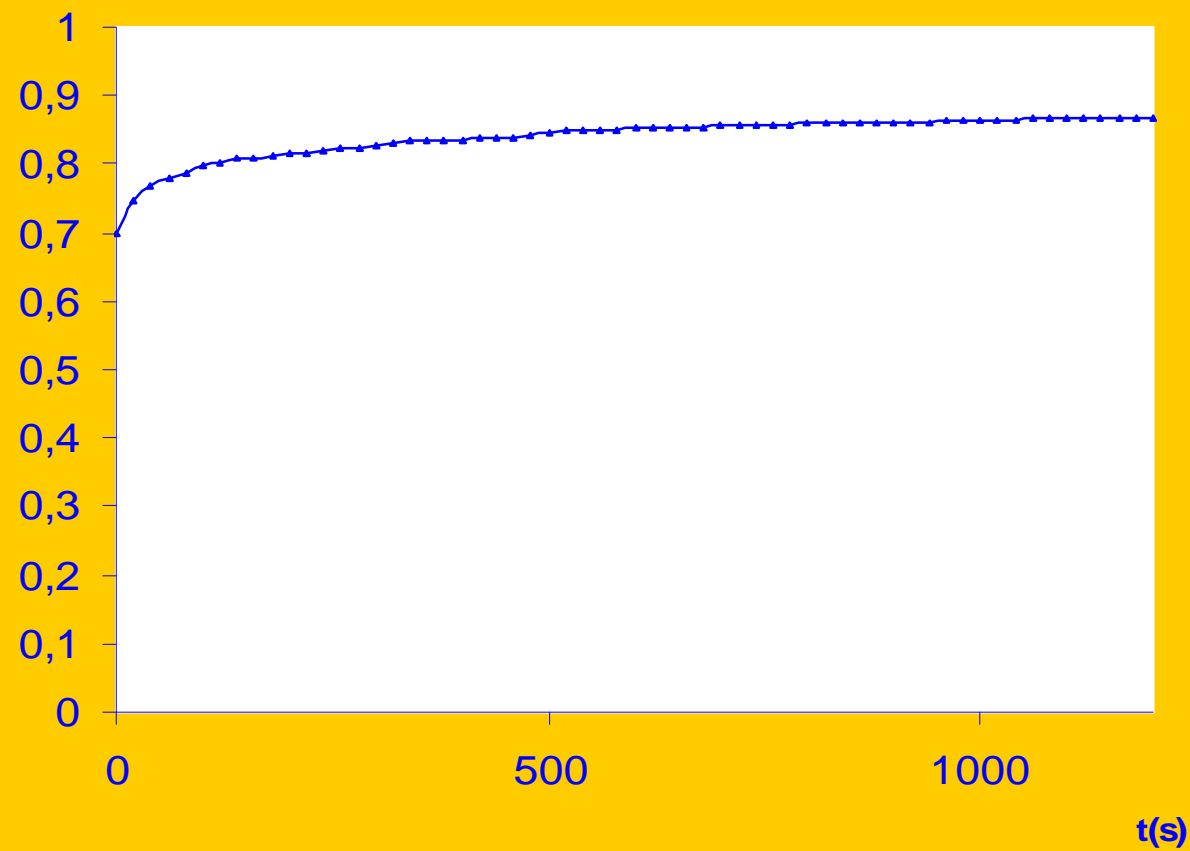


- Estabilidad del color



Desarrollo Color APHA-D

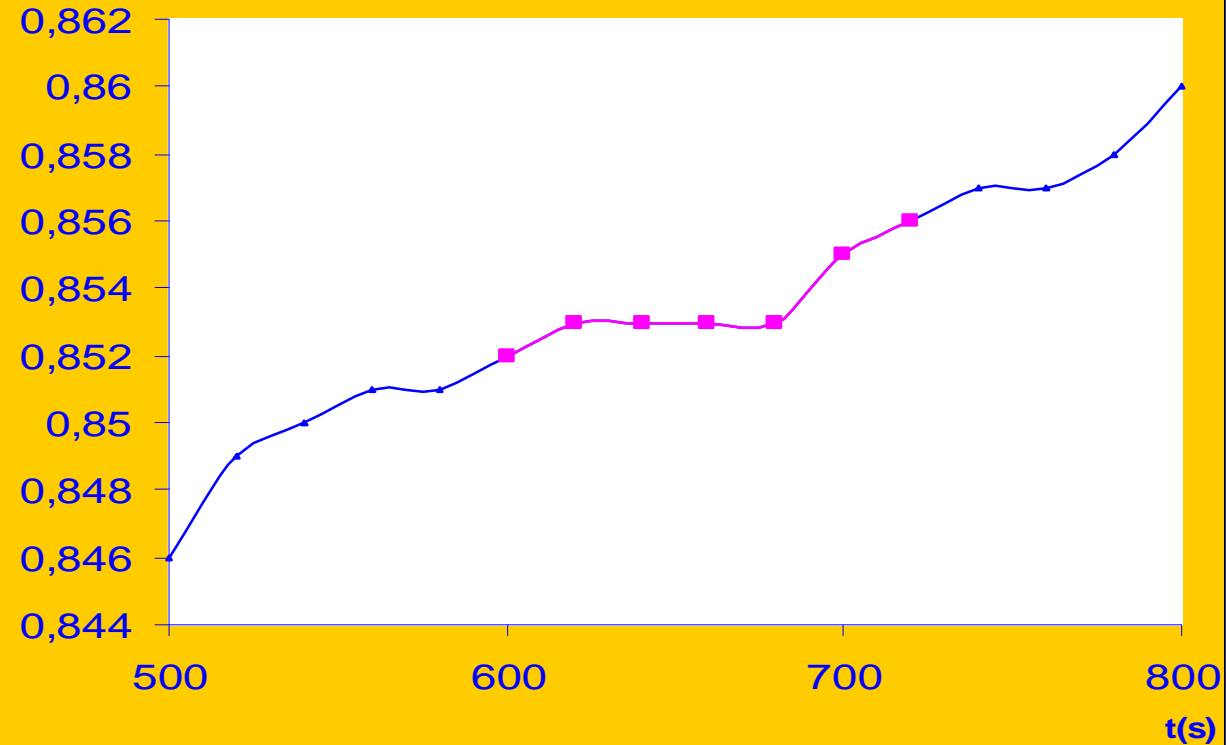
A 880





Desarrollo Color APHA-D

A 880



En APHA exige control de T y tiempo de medida.
Desventaja práctica.



CONCLUSIONES DEL DESARROLLO DE COLOR

ISO 6878: gran estabilidad del color durante tiempo de medida.

APHA-D: exige buen control de T y tiempo de medida. Desventaja práctica

APHA-C: estabilidad del color por 48 hs



CONCLUSIONES

- | SE OBTUVIERON DATOS EXPERIMENTALES ÚTILES PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ESTRATEGIA ANALÍTICA
- | Se recomienda aumentar el camino óptico en APHA-C e ISO 6878
- | Para concentraciones mayores a 1000 $\mu\text{gP/L}$, APHA-C es muy práctica, los reactivos son estables y es útil tanto para SRP como para PT
- | La cromatografía es muy útil en el caso de análisis de multicomponentes, es rápido. No se ha podido aplicar para PT
- | Continuar los estudios con muestras de referencias de mayores concentraciones.
- | Para concentraciones menores a 1000 $\mu\text{gP/L}$ se recomienda ISO6878.
- | Se recomienda fijar el rango de aplicabilidad para 880 y 700nm.

¡¡ MUCHAS GRACIAS!!

CONTACTOS

Q.F. Roberto Silva rsilva@latu.org.uy

Analista Departamento de Aguas y Productos Químicos

Q.F. Diana Míguez dmiguez@latu.org.uy

Jefe Departamento de Aguas y Productos Químicos

(598-2)6013724 int 318