

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA  
ESCUELA DE QUÍMICA



**“ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE FOSFATOS EN DETERGENTES POR  
ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE”**

TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:

**ALEX ADONAI OSORIO LANDAVERDE**

PARA OPTAR AL GRADO DE:

**LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, SEPTIEMBRE DE 2001

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA  
ESCUELA DE QUÍMICA



**“ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE FOSFATOS EN DETERGENTES POR  
ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE”**

PRESENTADO POR:  
**ALEX ADONAI OSORIO LANDAVERDE**

ASESOR:  
**Dr. LUIS GILBERTO PARADA GÓMEZ**

ASESORA ADJUNTA  
**Mter. ROSARIO AMANDA RIVAS DE ZEPEDA**

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, SEPTIEMBRE DE 2001

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA  
ESCUELA DE QUÍMICA

TRABAJO DE GRADUACIÓN:

**“ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE FOSFATOS EN DETERGENTES POR  
ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE”**

PRESENTADO POR:

**ALEX ADONAI OSORIO LANDAVERDE**

PARA OPTAR AL GRADO DE:

**LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ASESOR: Dr. LUIS GILBERTO PARADA GÓMEZ

\_\_\_\_\_

ASESORA ADJUNTA: Mter. ROSARIO A. RIVAS DE ZEPEDA

\_\_\_\_\_

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, SEPTIEMBRE DE 2001

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

RECTORA

Dra. MARÍA ISABEL RODRÍGUEZ

SECRETARIA GENERAL

Lic. LIDIA MARGARITA MUÑOZ VELA

FISCAL

Lic. PEDRO ROSALÍO ESCOBAR

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

DECANA

Lic. LETICIA NOEMI PAÚL DE FLORES

DIRECTOR ESCUELA DE QUÍMICA

Dr. LUIS GILBERTO PARADA GÓMEZ

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al Señor Dios Todopoderoso*

Por permitirme la vida y poder lograr este triunfo académico

*A mis Padres*

Por su apoyo incondicional durante toda mi vida

*A mis hermanos y sobrinas*

Porque siempre he podido contar con ellos

*A mis Asesores*

Por todos sus conocimientos y total disposición que me ofrecieron para el desarrollo y culminación de este trabajo

***A La Fundación Empresarial para el Desarrollo Educativo(FEPADE)***

Por su oportuno y desinteresado apoyo, que fue uno de los principales pilares que me sostuvo a lo largo de toda mi carrera.

## INDICE

INDICE DE TABLAS	I
INDICE DE FIGURAS	III
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
FUNDAMENTO TEÓRICO	5
2.1 Fosfatos en detergentes	6
2.2 Eutroficación de las aguas naturales	9
2.3 Control del contenido de fosfatos en los detergentes	10
2.4 Fosfatos en las aguas domésticas y agrícolas	11
2.5 Métodos para la determinación de fosfatos	13
2.6 Validación de métodos analíticos	15
PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 Metodología de análisis	23
3.2 Tratamiento de muestras de detergentes	26
3.3 Cuantificación de muestras	27
3.4 Determinación de las propiedades analíticas del método	27

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1 Determinación de la linealidad del método	32
4.2 Repetibilidad del método	34
4.3 Reproducibilidad del método	38
4.4 Límite de detección y de cuantificación	43
4.5 Exactitud del método	44
4.6 Cuantificación en muestras	46
CONCLUSIONES	56
BIBLIOGRAFÍA	59

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Concentraciones típicas de fósforo total en aguas	11
<b>Tabla 2.2</b> Especies fosfatadas presentes en aguas domésticas	12
<b>Tabla 3.1</b> Preparación de estándares para curva de calibración	28
<b>Tabla 4.1</b> Resultados obtenidos en la elaboración de la curva de calibración (1) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515	32
<b>Tabla 4.2</b> Resultados obtenidos en la elaboración de las curvas de calibración (2) y (3) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515	34
<b>Tabla 4.3</b> Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración(1), (2) y (3) para la cuantificación de fosfatos en detergentes, método ASTM-D510	38
<b>Tabla 4.4</b> Resultados obtenidos en la elaboración de curvas de calibración para la cuantificación de fosfatos en detergentes, [analistas (1) y (2)/día (1)]	39
<b>Tabla 4.5</b> Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración elaboradas por los analistas (1) y (2) en diferentes días	42
<b>Tabla 4.6</b> Resultados obtenidos de veinte lecturas de absorbancia de un blanco espaciadas entre sí quince minutos	43
<b>Tabla 4.7</b> Resultados obtenidos del análisis de estándares de fósforo de 7 ppm	45
<b>Tabla 4.8</b> Resultados del análisis de fosfatos. Detergente 1	47



<b>Tabla 4.9</b> Resultados del análisis de fosfatos. Detergente 2	48
<b>Tabla 4.10</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 3	48
<b>Tabla 4.11</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 4	49
<b>Tabla 4.12</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 5	49
<b>Tabla 4.13</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 6	50
<b>Tabla 4.14</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 7	50
<b>Tabla 4.15</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 8	51
<b>Tabla 4.16</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 9	51
<b>Tabla 4.17</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 10	52
<b>Tabla 4.18</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 11	53
<b>Tabla 4.19</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 12	53
<b>Tabla 4.20</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 13	54
<b>Tabla 4.21</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 14	54
<b>Tabla 4.22</b> Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 15	55

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 4.1</b> Curva de calibración (1) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515	33
<b>Figura 4.2</b> Curva de calibración (2) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515	35
<b>Figura 4.3</b> Curva de calibración (3) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515	36
<b>Figura 4.4</b> Curva de calibración para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515 [analista (1)/día (1)]	40
<b>Figura 4.5</b> Curva de calibración para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515 [analista (2)/día (1)]	41

## **RESUMEN**

Este trabajo presenta el análisis por espectrofotometría visible del contenido de fosfato en detergentes, según metodología de la American Standard for Testing and Materials (ASTM) D515-C para la determinación de fosfatos en aguas. Previo a la aplicación del método se determinaron sus propiedades analíticas, habiéndose comprobado que los parámetros estudiados cumplen con los requisitos que lo validan para emplearse en las condiciones de trabajo utilizadas.

El estudio se realizó con los principales detergentes que se comercializan en El Salvador, siendo elegidos diez para textiles y cinco para vajillas. Los resultados obtenidos permiten concluir que en el 90% de los detergentes para textiles analizados, el contenido de fosfatos supera los límites permitidos que se han establecido en países en donde está regulado el uso de estas sustancias en su formulación. En los detergentes para vajillas el contenido de fosfato es menor, incluso en algunos de ellos no fué detectado con el método propuesto.

# **INTRODUCCIÓN**

En las últimas dos décadas ha sido notorio el incremento de los materiales de deshecho que llegan a las aguas naturales a través de los cauces de aguas negras domésticas y desperdicios industriales. Una de las formas más comunes y a menudo desatendida, es la liberación de excesivas cantidades de detergentes en los ríos y lagos del país, lo cual implica que en un futuro estos sistemas acuáticos van a experimentar serios daños que serán irreversibles tanto para los organismos que los habitan como para la calidad y el volumen mismo de estos cuerpos de agua. En los detergentes para uso doméstico, uno de sus componentes es el coadyuvante, de los cuales el más empleado es el tripolifosfato sódico (TPPS), que aporta indudables ventajas y en la actualidad la casi totalidad de los procesos de fabricación de detergentes se apoyan en su utilización. No obstante, este compuesto genera una serie de problemas, que son debidos a su contenido de fósforo, que dificultan o tienden a limitar su uso.

El TPPS comenzó a utilizarse como coadyuvante en 1940 y la razón de que su uso se mantenga en la actualidad se debe a las propiedades que posee y que se resumen a continuación: poder secuestrante, capacidad de solubilización de sales retenidas por la suciedad o el tejido, poder de dispersión y antirredeposición, acción tampón, permitiendo mantener una alcalinidad óptima para los efectos detergivos del baño de lavado. Otras características propias del TPPS que presentan cierto interés en su utilización en detergentes son las siguientes: no es tóxico para los seres humanos, animales ni plantas, no irrita la piel ni las membranas mucosas, no es corrosivo ni abrasivo con la utilización de la lavadora, seguro para los tejidos, es compatible en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales; no implica demanda de oxígeno en una planta depuradora, puede ser eliminado fácilmente por precipitación, es compatible con los otros componentes del detergente y es económico para el fabricante y el consumidor.

El fósforo es uno de los dos nutrientes esenciales para el protoplasma celular (el otro nutriente es el nitrógeno) y es el causante de la eutroficación de las aguas de los ríos y lagos, debido a que en condiciones de desequilibrio entre el consumo y la disposición de éste se generan graves desórdenes en el funcionamiento de los ecosistemas, cuya consecuencia final es su extinción.

La contribución del uso de fosfatos de detergentes a la eutroficación se define como el enriquecimiento de nutrientes en las aguas superficiales que da lugar a un desarrollo exuberante de la microflora y en especial de las algas. El incremento de nutrientes como consecuencia de los vertidos puede acelerar el crecimiento de las plantas acuáticas y también la vida animal. Al descomponerse ciertas algas consumen grandes cantidades de oxígeno, lo que conduce a condiciones anaerobias muy peligrosas debido al desprendimiento de sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Como consecuencia de ello, se ha intensificado recientemente la promulgación de medidas legislativas o voluntarias en el ámbito regional o nacional, en numerosos países occidentales, que tienden a limitar el contenido de fósforo en las formulaciones de detergentes.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio del contenido de fosfatos en los detergentes por espectrofotometría visible, los cuales están divididos en dos partes: resultados del proceso de determinación de las propiedades analíticas del método utilizado (ASTM D515, Method C-colorimetric molybdovanadophosphate); y resultados experimentales de la aplicación de éste en la determinación del contenido de fósforo, en la forma de fosfato sódico, en los principales detergentes que se comercializan en el país.

# **FUNDAMENTO TEÓRICO**

Los jabones y los detergentes sintéticos se usan mucho en el hogar y la industria, pero particularmente en el hogar, donde cumplen una función muy importante en la vida cotidiana. Sin duda, los detergentes han contribuido grandemente al desarrollo y bienestar de la sociedad actual y desde luego, son productos que se consumen en grandes cantidades. Partiendo de esto último, debe considerarse que son drenados con la suciedad por el fregadero y las tuberías hasta los alcantarillados, causando serios daños a la vida acuática y a la calidad del agua dulce. Hay que tomar en cuenta que los detergentes son ricos en fósforo, un elemento considerado nocivo para los ecosistemas acuáticos cuando está presente en cantidades considerables<sup>(16)</sup>.

## **2.1 FOSFATOS EN DETERGENTES**

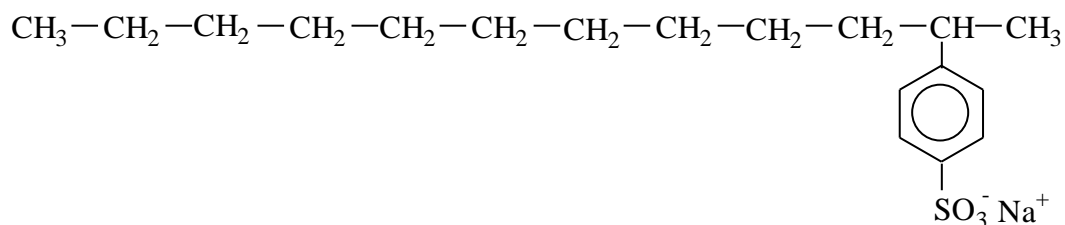
La utilización de fósforo en los detergentes se remonta a su descubrimiento en la década de los cuarenta, cuando se desarrollaron nuevas moléculas de cadenas largas que al igual que los jabones a base de ácidos grasos, tenían la capacidad de sacar la suciedad de los textiles y reducir la tensión superficial del agua, convirtiéndose en una alternativa para el lavado doméstico.

Los primeros detergentes sintéticos se formularon a partir de cadenas alquílicas ramificadas enlazadas a grupos bencensulfonatos, estos surfactantes son conocidos como alquilbencensulfonatos (ABS)<sup>(14,15,16)</sup>. El grupo sulfonato es menos básico que el grupo carboxilato de los jabones, permitiendo mayor acción detergente en condiciones de bajo pH.

Los detergentes que contienen como surfactantes a los ABS ocasiona serios problemas en las plantas de tratamiento pues sus cadenas ramificadas son resistentes a la degradación con agentes biológicos. Muchos ríos y corrientes de aguas son cubiertas con desechos jabonosos difíciles de retirar, lo cual impide el tratamiento de las aguas para su adecuada clarificación y desinfección.<sup>(14,15)</sup>



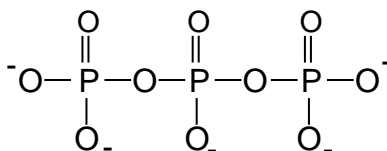
Los ABS se dejaron de usar en algunos países de Europa, y los productores estadounidenses no tuvieron más alternativa que disminuir paulatinamente la producción hasta cesarla completamente, debido a que en 1965 se aprobó en los Estados Unidos una ley que prohibía definitivamente el empleo de ABS como surfactantes en detergentes<sup>(16,22)</sup>. Sin embargo esta industria rápidamente encontró una alternativa más ecológica en ese momento: los alquilbencensulfonatos lineales (LAS). Estos surfactantes sintéticos difieren de los ABS en que sus cadenas hidrocarbonadas no tienen ramificaciones y en consecuencia, son susceptibles de descomponerse en compuestos químicos de peso molecular más bajo. El LAS más empleado en la actualidad es el dodecilmecensulfonato de sodio<sup>(14,15,16)</sup>, cuya estructura se muestra:



Otro factor que permitió un mejor desarrollo de la industria de detergentes sintéticos fue el descubrimiento de interacciones sinérgicas entre estos y algunas sales inorgánicas del fósforo (es decir, que la mezcla del detergente con fosfatos, es más activa que el detergente por sí solo), especialmente con los polifosfatos lineales. Se determinó que un detergente podría ser formulado con mejor acción espumante y limpiadora si se agregaba a la mezcla hasta cuatro partes de tripolifosfato de sodio por una parte de dodecilmecensulfonato de sodio<sup>(16)</sup>. Por esta razón, se inició también el empleo masivo de polifosfato como coadyuvante en los detergentes. Un coadyuvante es una sustancia que forma complejos con los componentes de la dureza del agua evitando que reaccionen con el detergente, pues de otra forma, reducirían su efectividad en la limpieza. Esta propiedad, también es conocida como acción secuestrante.

Por lo general, un sistema detergente de abundante espuma contiene en su base sólida solo el 10 o el 30% de surfactantes lineales y hasta el 25 ó 40% de polifosfatos<sup>(14)</sup>. Otros ingredientes que se añaden a los detergentes son: silicatos protectores de corrosión (de 5 a 7%), sulfato de sodio como relleno (de 15 a 25%), blanqueadores ópticos, enzimas y perfume.

Químicamente, los polifosfatos se forman por la condensación de grupos ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) formando enlaces sucesivos P-O-P hasta construir moléculas lineales de más de dos unidades. Por ejemplo, el anión tripolifosfato-TPP ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ), tiene tres unidades de ortofosfatos:



El fosfato más empleado en detergentes es el tripolifosfato de sodio ( $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5$ ); que es un compuesto de gran capacidad dispersadora de suciedad, desfloculante y su forma cristalina le hace muy estable en condiciones de humedad. Los TPP también ayudan a mantener el pH de la mezcla lo suficientemente alcalino (~9.8) para que los grupos sulfonato del surfactante no sufran protonación durante el lavado. Como ya se dijo, la propiedad que les hace imprescindibles es que funcionan como agentes secuestrantes en aguas duras, donde reaccionan con iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  para formar complejos solubles que no interfieran con la acción limpiadora del detergente<sup>(16,21)</sup>.

El excesivo empleo de tripolifosfatos en la elaboración de productos de limpieza tiene algunos efectos negativos, por cuanto su uso implica la disolución y descarte en las aguas domésticas, lo cual convierte al fósforo de los detergentes en un elemento acumulativo en

el medio, tomando en cuenta que cuando se halla en disolución, es considerado uno de los nutrientes más requeridos por las plantas que crecen en medios acuáticos<sup>(1)</sup>.

## **2.2 EUTROFICACIÓN DE LAS AGUAS NATURALES**

El fósforo presente como diversas formas de fosfatos es de gran importancia en una amplia variedad de procesos biológicos y químicos en los suelos y en las aguas naturales. El fósforo de los fosfatos, es un nutriente que se requiere para el crecimiento del protoplasma viviente que contiene aproximadamente el 2% de fósforo en peso, base seca. Como tal, el fósforo se considera el elemento que provoca que los cuerpos acuáticos receptores de aguas domésticas, se tornen a un estado de eutroficación, es decir de aguas que contienen una alta carga de nutrientes.<sup>(1, 14,15,16,21,22)</sup>

La eutroficación es un proceso natural que sufren los depósitos superficiales de aguas dulces. Para comprender el fenómeno, habría que considerar las estratificaciones térmicas de un lago durante época seca. Los nutrientes son proporcionados al epilimnio aeróbico vía corrientes de drenaje, lo cual facilita el crecimiento, desarrollo y muerte de los organismos acuáticos. Cuando sus restos se depositan en las capas más frías o hipolimnio sufren un proceso de descomposición incompleto. Así, se forma en el fondo una capa de sedimentos que gradualmente convierten el lago en un depósito de poca profundidad. Consecuentemente, llega el momento cuando el fondo no es lo suficientemente profundo para que ocurra estratificación térmica y todo el lago se calienta, estableciendo las condiciones necesarias para el rápido crecimiento de algas y plantas en las orillas. Finalmente, el lago se convierte en un pantano que más tarde desaparece por completo.

Para la mayoría de lagos, el proceso de eutroficación se mide en decenas de cientos de años, aunque esto depende de la amplitud del lago, el área de la cuenca que llega hasta él, y la cantidad de nutrientes que le fluyen por los ríos de la cuenca. El proceso puede ser acelerado si la cantidad de nutrientes excede a la que normalmente recibe de los efluentes.

La eutrofización acelerada, a menudo resulta en las llamadas floraciones de algas, durante las cuales el exceso de nutrientes permite su rápida multiplicación hasta el punto en que es agotado completamente la fuente de uno o más elementos nutritivos. En este punto todas las algas mueren y sufren un proceso de descomposición aeróbica, causando una rápida baja en el contenido de oxígeno disuelto, por lo que los peces mueren asfixiados. La masiva mortandad de peces, a menudo es asociada con las floraciones de algas. El resultado final es la sedimentación de grandes cantidades de restos de algas y peces en el fondo del lago.

### **2.3 CONTROL DEL CONTENIDO DE FOSFATOS EN LOS DETERGENTES**

Los efectos de la eutrofización acelerada fueron perceptibles en Europa y Norteamérica cuatro décadas después de que se inició el uso de detergentes fosfatados y fue ampliamente publicitada y discutida por los ambientalistas y políticos. Así, se comenzó a legislar sobre el uso de fosfatos en detergentes y a buscar otras maneras de formularlos.<sup>(16,22)</sup>

En países como Estados Unidos, Canadá, Inglaterra, Suecia y Suiza, se prohibió por ley el empleo de polifosfatos en la formulación de los detergentes<sup>(16,21)</sup>, lo que causó mucha preocupación en las empresas manufactureras, puesto que existía el criterio de que si el contenido de fósforo era reducido o eliminado, el detergente obtenido sería de baja calidad en términos de capacidad limpiadora con su consecuente bajo valor comercial. No obstante, las investigaciones en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades similares a los tripolifosfatos, determinaron que es posible formular detergentes de excelente calidad y de bajo costo, utilizando sustancias que poseen una elevada capacidad de intercambio iónico como las zeolitas y los citratos; también se consideró el uso del ácido nitrilotriacético, el cual posee excelentes propiedades de formación de complejos (acción secuestrante) con los iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ .<sup>(16,21)</sup>

Los detergentes comerciales para lavandería que contienen ácido nitrilotriacético, se desarrollaron en Estados Unidos, Canadá, y Europa, reduciendo drásticamente la liberación de fósforo a las aguas domésticas pero este no es el caso para los países latinoamericanos

en vías de desarrollo como El Salvador, donde los distintos tipos de industria química tienen facilidad de establecimiento y manufacturación de sus productos sin casi ninguna restricción que los obligue a tener en cuenta el factor medioambiental en sus actividades.

En el país únicamente el reglamento especial de aguas residuales<sup>(4)</sup> recomienda como análisis complementario, en aguas residuales de tipo especial, el "análisis de fosfatos (mg/L) para lavanderías y servicios de lavanderías, establecimientos de limpieza y teñido". Sin embargo, no se han establecido legalmente los límites del contenido de fósforo tanto en la formulación de detergentes, como en las aguas residuales de tipo doméstico, a esto hay que añadir que ninguno de los detergentes expresa los porcentajes de sus ingredientes en el envoltorio.

## 2.4 FOSFATOS EN LAS AGUAS DOMÉSTICAS Y AGRÍCOLAS

Debido a que los compuestos fosfatados además de utilizarse en detergentes también tienen amplio uso en fertilizantes, es común encontrar fosfatos en los lodos provenientes de los desechos agrícolas, desechos industriales y obviamente en desechos domésticos. En la tabla 2.1 se muestran las concentraciones típicas de fósforo total en aguas de diferente tipo.<sup>(21)</sup>

**Tabla 2.1** Concentraciones típicas de fósforo total en aguas

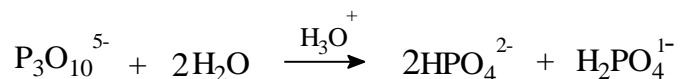
Tipo de agua	Concentración (como P)
Drenaje doméstico	3.00-15 mg/L
Drenaje agrícola	0.05-1.00 mg/L
Agua superficial de lago	0.01-0.04 mg/L

Se estima que en las aguas de desecho, las diferentes especies fosfatadas y sus concentraciones se distribuyen según se presenta en la tabla 2.2 <sup>(16,21)</sup>.

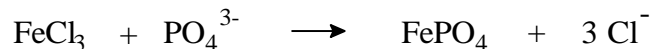
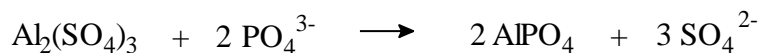
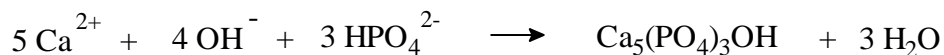
**Tabla 2.2** Especies fosfatadas presentes en aguas domésticas

Grupo	Especies de importancia	Concentración (mg/L como P)
Ortofosfatos	$\text{PO}_4^{-3}$ , $\text{HPO}_4^{-2}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$	5
Polifosfatos	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^{-}$ , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ , $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ , $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$	4
Fosfatos orgánicos	Muchos tipos, incluyendo fosfolípidos, fosfatos de azúcar, nucleótidos, fosfamidas etc.	<1

Mediante tratamiento en plantas especializadas, un buen porcentaje de fosfatos pueden removerse de las aguas domésticas, en un proceso que inicia con la degradación hidrolítica de polifosfatos su hasta su conversión en unidades de ortofosfatos<sup>(14,15,16,21)</sup>.



Luego, la adición de sales de calcio( $\text{Ca}^{2+}$ ), aluminio( $\text{Al}^{3+}$ ), y hierro( $\text{Fe}^{3+}$ ) facilita su separación por precipitación de hidroxifosfato de calcio, fosfato de aluminio, y fosfato de hierro respectivamente<sup>(16)</sup>:



Debido a que los precipitados que se forman en estas reacciones a menudo son coloides estables, es necesario adicionar pequeñas cantidades de un coagulante polielectrolítico aniónico con el objeto de flocular los coloides y permitir una rápida precipitación.

Estos sólidos se incorporan en el lodo o las corrientes sólidas de una planta típica de tratamiento de aguas municipales. Procesos como estos, pueden efectuar la remoción del 90 % de fosfatos por metro cúbico de deshecho.

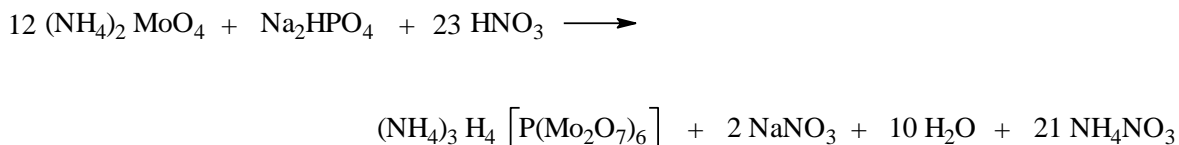
Una de las formas más recientes de remoción es el empleo de lodos activados que bajo condiciones de altas concentraciones de oxígeno disuelto y alcalinidad, son capaces de reducir la carga de fósforo en un 60 al 90 % <sup>(14,15,16,21)</sup>

## 2.5 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE FOSFATOS

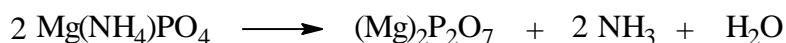
Como ya se explicó, los fosfatos existen en varias formas en las aguas naturales. En general las categorías de este elemento son: Ortofosfatos o sea  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$  etc. Polifosfatos:  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , y fosfatos orgánicos. Todas estas formas pueden encontrarse como soluciones verdaderas o como partículas en las muestras que se van a analizar en el laboratorio.

La mayoría de métodos de análisis de laboratorio son específicos para ortofosfato. Para analizar otras formas de fosfato, es necesario convertirlas primero a ortofosfato. En el análisis de polifosfatos por ejemplo, la aplicación de un método para ortofosfatos requiere de digestión previa de la muestra, con el objeto de degradar los polifosfatos hasta unidades de ortofosfato<sup>(17)</sup>, luego se procede a la determinación de polifosfatos en términos de fósforo hidrolizable.

Hay métodos gravimétricos que utilizan la facilidad con que los iones  $\text{PO}_4^{3-}$  reaccionan con  $\text{MoO}_4^{2-}$  en medio de ácido nítrico para formar un precipitado cristalino amarillo que se llama fosfomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , que es la sal del ácido fosfomolibdico  $\text{H}_7(\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6)^{(12)}$ :



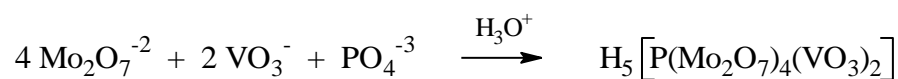
Otra reacción útil en la determinación de ortofosfatos es que precipitan como fosfato de amonio y magnesio cuando se les agrega una solución de cloruro de magnesio amoniacal. Si este precipitado se filtra, se lava y se calcina se forma el pirofosfato de magnesio. Este puede pesarse y de esta manera pueden estimarse cuantitativamente los ortofosfatos<sup>(13)</sup>:



Así mismo, se han desarrollado métodos espectrofotométricos los cuales tienen la ventaja de ser mucho más sensibles que los métodos gravimétricos. Uno de los más ampliamente utilizados en los laboratorios de análisis de aguas es el que se basa en la reducción del ácido molibdofosfórico con ácido ascórbico para formar un complejo azul conocido como azul de molibdeno (de estructura desconocida). Con éste método pueden determinarse concentraciones de fósforo tan bajas como 0.01 mg/L hasta concentraciones de 0.5 mg/L.<sup>(2,3,6,11,17,18)</sup>.

Existe también el método espectrofotométrico basado en la reacción de los ortofosfatos con una solución que contiene iones molibdato y iones vanadato en medio ácido, formando un complejo amarillo conocido como ácido vanadomolibdofosfórico<sup>(2,3,6,11,17,18)</sup>, de fórmula  $\text{H}_5 \left[ \text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4(\text{VO}_3)_2 \right]$ .





Este método es menos sensible que el del azul de molibdeno, por lo que puede aplicarse a muestras con una alta carga de fosfatos, en un rango de concentraciones de 0.5 mg/L a 20 mg/L.

## 2.6 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

En general, los laboratorios del sector químico industrial, farmacéutico y ambiental, se ven en la necesidad de implantar sistemas de aseguramiento de la calidad establecidos bajo normas internacionales, a efecto de alcanzar altos niveles de confiabilidad en los materiales, equipo, metodologías y en la calidad de los datos que se genera con ellos, sobre todo en aquellos laboratorios que ejercen una función social, prestando servicios en el análisis de alimentos, medicinas o en el área medioambiental, los que deben proveer a los usuarios la seguridad en el servicio. Un laboratorio con sistemas de aseguramiento de la calidad, debe contar con los siguientes elementos para su adecuado funcionamiento<sup>(6,7,8)</sup>: utilizar metodologías de análisis validadas, aplicar procedimientos para el control interno de la calidad y estar acreditado bajo estándares internacionales.

De acuerdo con lo anterior, uno de los elementos fundamentales de los sistemas de calidad en los laboratorios es el empleo de métodos analíticos validados; tal condición, también es de importancia en este trabajo puesto que la validación del método para determinar fosfatos en detergentes, es fundamental en la obtención de resultados que reflejen de la mejor manera la realidad de dichos productos.

La validación del método analítico consiste en la realización de una serie de pruebas, útiles para establecer y documentar sus características de desarrollo y además demostrar que es apropiado para los propósitos analíticos requeridos. Las características de desarrollo de un método, se establecen mediante datos estadísticos obtenidos de la experimentación.

En el presente trabajo se han establecido la linealidad, repetibilidad, reproducibilidad, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación, como parámetros de validación de la metodología empleada. En los siguientes apartados se describe el significado de cada uno de ellos, es de hacer notar que existen diversas definiciones para cada parámetro, por lo que debe considerarse la fuente bibliográfica a la que se hace referencia en cada caso.

### 2.6.1 LINEALIDAD

Normalmente, se requiere conocer la función de respuesta que proporciona el método a determinadas concentraciones de analito; de tal forma que se establezca una relación entre ellos, la cual puede ser una función de proporcionalidad (lineal) o no proporcional (no lineal). Esto da información acerca de la eficacia del método en determinados rangos de trabajo. La linealidad se determina midiendo la señal de respuesta para una serie de soluciones estándares del analito de concentraciones diferentes, dentro del rango de trabajo del método. Los resultados que se obtienen, se utilizan para construir una línea de regresión o curva de calibración mediante el método de los mínimos cuadrados. No obstante, se dice que la curva de calibración no tiene por qué ser lineal para que el método sea eficaz. Cuando no sea posible obtener la linealidad para un método, utilizando los métodos matemáticos correspondientes, se deberá encontrar un algoritmo adecuado<sup>(20)</sup>.

La obtención de la curva de calibración se basa en dos premisas importantes <sup>(15)</sup>:

a) Existe relación lineal ( $y = a + bx$ ) entre la concentración de analito (x) y la magnitud de la variable medida (y).

b) Cualquier desviación de los puntos individuales respecto a una línea recta es consecuencia del error indeterminado en la medida de (y).

Para simplificar los cálculos en la aplicación del método de mínimos cuadrados se definen tres cantidades  $S_{xx}$ ,  $S_{yy}$  y  $S_{xy}$ :

$$S_{xx} = \sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n \quad (1)$$

$$S_{yy} = \sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / n \quad (2)$$

$$S_{xy} = \sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / n \quad (3)$$

El cálculo de  $S_{xx}$ ,  $S_{yy}$  y  $S_{xy}$  permite la evaluación de parámetros de interés tales como:  
la pendiente de la línea:

$$b = S_{xy} / S_{xx} \quad (4)$$

la ordenada en el origen (intercepto):

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (5)$$

la desviación estándar de la regresión:

$$S_r = \sqrt{(S_{yy} - b^2 S_{xx}) / n - 2} \quad (6)$$

y el coeficiente de correlación:

$$r = S_{xy} / \sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}} \quad (7)$$

### 2.6.2 PRECISIÓN

La precisión de un método, es la medida de la similitud entre resultados que se obtienen de una muestra homogénea y que normalmente se expresa en términos de la desviación estándar o el coeficiente de variación. Existen distintas formas para establecer la precisión de un método analítico, dependiendo de las condiciones de trabajo establecidas; así, es posible calcular la precisión en términos del grado de repetibilidad, o el grado de reproducibilidad.

La norma ISO 5725<sup>(9)</sup> define la precisión como el grado de concordancia entre resultados de mediciones obtenidas independientemente bajo condiciones establecidas. Ésta se puede expresar en términos de repetibilidad o de reproducibilidad.

La repetibilidad, implica la obtención de resultados bajo condiciones de utilización del mismo método, con una misma muestra, el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo<sup>(9)</sup>.

En la reproducibilidad en cambio, se establece la precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, utilizando la misma muestra, en diferentes condiciones tales como diferentes operadores, diferentes equipos de medida, diferentes laboratorios, intervalos largos de tiempo, etcétera<sup>(9)</sup>.

### 2.6.3 LÍMITE DE DETECCIÓN

El límite de detección, se define como la cantidad o concentración más pequeña de un analito que puede ser detectada con suficiente precisión, a partir del ruido o señal del blanco, pero no necesariamente cuantificada con exactitud<sup>(8)</sup>.

Cuando las medidas se realizan sobre el límite de cuantificación (véase apartado 2.6.4), y se requiere tener una referencia del límite de detección, éste puede ser estimado multiplicando por tres la desviación estándar de la concentración de un blanco o un fortificado con analito

cercano al nivel mas bajo del rango de trabajo, tomando un número de lecturas no menor de 20<sup>(8)</sup>. De esta forma, el límite de detección se calcula mediante la expresión<sup>(10)</sup>:

$$LD = 3 S_{BL} / b \quad (8)$$

donde  $S_{BL}$  es la desviación estándar de las lecturas obtenidas con el blanco y  $b$  es la pendiente de la curva de calibración. Se divide entre el valor de la pendiente para tener expresado el límite de detección en unidades de concentración.

#### 2.6.4 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

El límite de cuantificación de un procedimiento analítico, es la concentración más baja de analito en una muestra que puede ser determinada cuantitativamente con un nivel aceptable de precisión y exactitud<sup>(8)</sup>. Este se establece cuando es necesario especificar el límite más bajo de las medidas en el rango de trabajo del método, que permite obtener un nivel aceptable de exactitud<sup>(8)</sup>.

El límite de cuantificación se estima sobre la base de 10 veces la desviación estándar de la concentración de un blanco, tomando un número de lecturas no mayor de 20<sup>(8)</sup>. De esta forma, el límite de cuantificación se calcula mediante la expresión:

$$LQ = 10 S_{BL} / b \quad (9)$$

El significado de los términos de la ecuación (9) es el mismo que en el caso del límite de detección. El valor de 10 está relacionado con el error aleatorio relativo inherente a la determinación de la concentración del analito<sup>(20)</sup>.

### 2.6.5 EXACTITUD

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (E.P.A) define la exactitud como la diferencia entre el valor promedio y el valor real cuando este último se conoce o asume <sup>(5)</sup>.

Para poder realizar un cálculo de la exactitud del método a validar es necesario disponer de un valor de referencia. Mediante pruebas estadísticas se determina si entre el valor medio, obtenido a partir de los resultados experimentales, y el valor de referencia no existe diferencia significativa que conlleve al rechazo del resultado. Si esta diferencia existiera, se redefinirá el procedimiento (por ejemplo incluyendo la realización de correcciones) de manera que los resultados obtenidos sean coherentes.

Dentro de este contexto se indican a continuación tres posibles vías de obtención del valor de referencia. Estas posibilidades son <sup>(7)</sup>:

- a) Mediante una Referencia Externa. La referencia externa puede consistir en: un material de referencia certificado (M.R.C.), un material de referencia (M.R.)/Patrón Químico o una muestra obtenida a partir de un programa Interlaboratorio.
- b) Mediante Comparación de Métodos. Comparación interna, mediante el estudio del comportamiento de un analito en una muestra analizada por diferentes métodos en el propio laboratorio o comparación externa, mediante la participación en un programa interlaboratorio.
- c) Mediante el Método de Adiciones. Este consiste en añadir una cantidad conocida de patrón a la muestra y comparar la diferencia entre los resultados que se obtienen de la muestra sin adicionar y la muestra adicionada, con el valor teórico de la adición que se toma como valor de referencia. Todos los resultados se deben obtener de la aplicación completa del método, es decir sin omitir ninguna de las etapas que lo integran.

En el presente trabajo, la exactitud del método se ha determinado mediante una referencia externa, utilizando un patrón químico. El patrón utilizado, si bien no es un material

certificado, posee propiedades suficientemente homogéneas y definidas que permiten utilizarlo en la evaluación del método, conforme a la norma ISO/CD10012-2,3.19:93<sup>(7)</sup>.

En ese sentido, para la determinación de la exactitud se preparan diversas muestras a las que se les adiciona una cantidad conocida de fosfatos, para obtener una concentración específica. La exactitud del método se expresa como porcentaje de recobro o porcentaje de error<sup>(23)</sup>:

$$\% \text{ recobro} = \frac{\text{concentrac i3n calculada}}{\text{concentrac i3n original}} \times 100\% \quad (10)$$

$$\% \text{ error} = \frac{(\text{concentrac i3n original} - \text{concentrac i3n calculada})}{\text{concentrac i3n original}} \times 100\% \quad (11)$$

El grado de exactitud se determina restando 100%.menos el porcentaje de error.

# **PARTE EXPERIMENTAL**



En este apartado se describen los aspectos relacionados con la metodología de análisis utilizada en el estudio del contenido de fosfatos en detergentes, el equipo, materiales y reactivos utilizados. Además, se presentan los procedimientos seguidos en la determinación de las características analíticas del método: linealidad, precisión (expresada como repetibilidad y reproducibilidad), exactitud y límite de detección y de cuantificación.

### **3.1 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS**

La metodología empleada es la recomendada por la American Standards for Testing and Materials<sup>(2)</sup>, norma ASTM D 515-C: Standard test methods for phosphorus in water (Métodos estándar para la determinación de fósforo en agua). Esta norma concierne a la determinación de fósforo en agua, que incluye los métodos:

Método A: Método colorimétrico por reducción del ácido ascórbico.

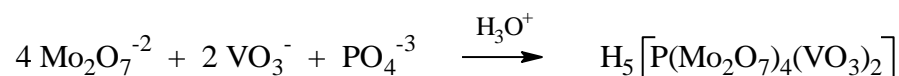
Método B: Método colorimétrico por amino reducción.

Método C: Método colorimétrico por ácido vanadomolibdofosfórico.

Para el propósito de la determinación de fosfatos en detergentes planteado en este trabajo, se aplicó el método C. Este método es útil para el examen rutinario de ortofosfatos disueltos en aguas industriales. Es más efectivo si se aplica a muestras que previamente se han sometido a digestión.

### 3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

El método se basa en la medida fotométrica del color amarillo del ácido vanadomolibdo-fosfórico que se desarrolla en la muestra cuando en ella existen ortofosfatos en disolución, que reaccionan rápidamente con iones molibdato y iones vanadato en un medio acidificado con ácido nítrico. La intensidad del color es proporcional a la concentración de ortofosfatos en la muestra.



Las medidas deben tomarse a una longitud de onda de 400-420 nm con celdas de 1 cm. A esta longitud de onda, es posible cuantificar muestras que contienen entre 1 y 10 mg/L de fósforo. Este rango de trabajo puede ser amplificado a más del doble, efectuando las medidas a 470-490 nm o por dilución de las muestras.

El método no es aplicable a aguas altamente coloreadas. Los iones férricos en altas concentraciones interfieren con esta prueba.

### 3.1.2 EQUIPO UTILIZADO

Las medidas espectrofotométricas se realizaron en un espectrofotómetro ultravioleta-visible, marca JENWAY, modelo 6105. El equipo es de un sólo haz, es controlado por un microprocesador y opera en un rango de longitudes de onda de 190 a 920 nm, con un ancho de banda de 5 nm.

Las medidas de peso se realizaron en una balanza analítica digital marca Sartorius, modelo BP160P. El equipo posee un diseño de estructura de pesos de polirango, con una capacidad máxima de 160 g y con una precisión de  $\pm 0.1$  mg en el rango de trabajo de 0 a 30 g, según el fabricante.

Todo el material de vidrio y los recipientes para muestras deben enjuagarse con ácido clorhídrico caliente (1+3) para remover posibles residuos de fosfatos, luego debe lavarse con agua destilada.

### **3.1.3 REACTIVOS**

#### **Solución de vanadato-molibdato de amonio**

Paso 1: Se disuelven 40 g de molibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en 400 mL de agua destilada.

Paso 2: Se disuelve 1.0 g de metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) en una mezcla de 300 mL de agua destilada y 200 mL de ácido nítrico concentrado.

Paso 3: Se agrega la primera solución a la segunda, se homogeniza y diluye a 1 litro con agua destilada.

#### **Solución estándar de fósforo**

Disolver en agua destilada, 0.2197 g de dihidrogen fosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) anhidro, previamente secado a  $105^\circ\text{C}$  durante una hora, se homogeniza y diluye exactamente a 1 litro con agua destilada, esta solución tiene una concentración de 50 mg de fósforo/Litro.

#### **Solución hidrolizadora de ácido sulfúrico(31+69)**

Se agregan 310 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 600 mL de agua. Se enfría la solución obtenida y se diluye a 1 litro con agua.

#### **Hidróxido de sodio 1 N**

Se disuelven 20g de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) en 400 mL de agua, se enfría la solución a temperatura ambiente y se diluye a 500 mL con agua.

### 3.2 TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE DETERGENTES

Para cuantificar el contenido de fosfatos en los detergentes es necesario realizar un tratamiento a las muestras, que permita hidrolizar el polifosfato. El procedimiento es el siguiente:

1) Se pesan exactamente 0.1 g de detergente, se colocan en un erlenmeyer de 125 mL y se disuelven en 50 mL de agua.

2) Se añaden 2 mL de ácido sulfúrico( $H_2SO_4$ -31+69), y se calienta a ebullición por una hora.

#### NOTA 1:

Agregar agua durante el calentamiento, para mantener el volumen entre 30-40 mL. No dejar que la solución se vuelva densa o llegue a secarse, por que podría formarse vapores de trióxido de azufre ( $SO_3$ ). Para una mejor digestión de la muestra, puede agregarse unas perlas de vidrio.

3) Se enfría la muestra y se añaden dos gotas de fenolftaleína.

4) Se agrega solución de hidróxido de sodio 1N, hasta que la muestra adquiera color rosa (se requieren aproximadamente 22 mL).

3) Se decolora la solución con una gota de  $H_2SO_4$ (31+69), se transfiere cuantitativamente a un balón volumétrico de 100 mL y se afora.

#### NOTA 2:

Únicamente ortofosfatos y una pequeña cantidad de fósforo hidrolizable se mide cuando la prueba es aplicada a muestras no digeridas. Una insignificante fracción de fósforo hidrolizable puede ser convertido a ortofosfato con la adición de ácido durante la prueba

cuando la muestra no se calienta. Por calentamiento de la muestra en medio ácido, los fosfatos hidrolizables como los meta, piro, y tripolifosfatos son convertidos a ortofosfatos. Las medidas incluirán aquellas formas de fósforo y los ortofosfatos que estén presentes en la muestra no digerida, además de la reacción de algunas formas de fósforo orgánico.

### **3.3 CUANTIFICACIÓN DE MUESTRAS**

El procedimiento seguido para la cuantificación de muestras, una vez tratadas con ácido, es el siguiente:

- 1) En una pipeta volumétrica se toman 5 mL de la muestra y se transfieren a un balón volumétrico de 50 mL.
- 2) Se agregan 25 mL de solución vanadato-molibdato de amonio, se agita el sistema, se afora con agua y se esperan cinco minutos para el desarrollo de color de la muestra.
- 3) Tomar la lectura de absorbancia a 400 nm, utilizando como blanco de referencia una solución preparada diluyendo 25 mL de reactivo vanadato-molibdato de amonio en un balón de 50 mL hasta aforar con agua destilada.

### **3.4 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANALÍTICAS DEL MÉTODO**

En este apartado se presentan los procedimientos experimentales utilizados en la validación del método analítico utilizado para la cuantificación de fosfatos en detergentes. Los parámetros de validación determinados son: linealidad, repetibilidad, reproducibilidad, límite de detección, límite de cuantificación y exactitud.

### 3.4.1 LINEALIDAD DEL MÉTODO

La linealidad del método se determinó analizando 6 soluciones estándar con concentraciones de fósforo de 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, y 12.0 mg/L, durante un día de trabajo. El cálculo de la línea de regresión y del coeficiente de correlación se efectuó por mínimos cuadrados, a partir de las lecturas de absorbancia promedio de tres réplicas para cada caso y de los valores de concentración respectivos.

El procedimiento experimental es el siguiente:

- 1) Se toma un volumen apropiado de solución estándar de fósforo (50 mg de fósforo/L) (A) y se transfiere a un balón volumétrico de 50 mL.
- 2) Se agregan 25 mL de solución de vanadato-molibdato de amonio (B), se homogeniza, se afora con agua y se deja el sistema en reposo cinco minutos para el desarrollo de color.
- 3) Se mide la absorbancia a 400 nm, utilizando como blanco de referencia una solución preparada diluyendo 25 mL de reactivo vanadato-molibdato de amonio en un balón de 50 mL hasta aforar con agua destilada.

**Tabla 3.1** Preparación de estándares para curva de calibración

Volumen de (A) (mL)	Volumen de (B) (mL)	Volumen final (mL)	Concentración de P (mg/L)
2	25	50	2
4	25	50	4
6	25	50	6
8	25	50	8
10	25	50	10
12	25	50	12

### **3.4.2 REPETIBILIDAD DEL MÉTODO**

Para la determinación de este parámetro de validación, un mismo analista elabora tres curvas de calibración en la misma semana, en las condiciones descritas en linealidad. El tratamiento estadístico consiste en el análisis de varianza (ANOVA) de los residuos de las líneas de ajuste por mínimos cuadrados, mediante la prueba F. De no existir diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significancia del 5%, se establece que el método es repetible en el intervalo de concentraciones de trabajo.

### **3.4.3 REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO**

La reproducibilidad de método analítico se determina elaborando curvas de calibración, en las condiciones descritas en linealidad, haciendo variar el analista, de tal manera que cada analista prepara tres curvas de calibración, en el mismo laboratorio, con el mismo equipo, y durante tres días de la misma semana. A los resultados se les aplica el análisis de varianza (ANOVA) de los residuos de las líneas de ajuste por mínimos cuadrados, mediante la prueba F.

Sino existen diferencias significativas según la prueba F con un nivel de significancia del 5%, se establece que el método es reproducible en las condiciones de trabajo con respecto al factor modificado.

### **3.4.4 LÍMITE DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN**

El límite de detección se determinó realizando veinte lecturas de absorbancia de un blanco (el blanco se compone de 25 mL de reactivo de vanadio y molibdeno, mas un volumen de agua suficiente para aforar a 50 mL) espaciadas entre sí quince minutos. El límite de detección se calculó mediante la ecuación (8). El límite de cuantificación del método

analítico se determinó de la misma forma y con los mismos resultados de absorbancia obtenidos para el límite de detección, utilizando la ecuación (9).

#### **3.4.5 EXACTITUD DEL MÉTODO**

Para la determinación de la exactitud se prepararon diez muestras a las que se les adicionó una cantidad conocida de fosfatos, necesaria para obtener una concentración de 7 mg/L de fósforo (el punto medio del rango de trabajo) y se procede a tomar lecturas de esas muestras digestadas y tratadas previamente con reactivo vanadato-molibdato de amonio, siguiendo los pasos descritos en las secciones 3.3 y 3.4. La exactitud del método se expresa como porcentaje de recobro (ecuación 10) o como porcentaje de error (ecuación 11).



## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

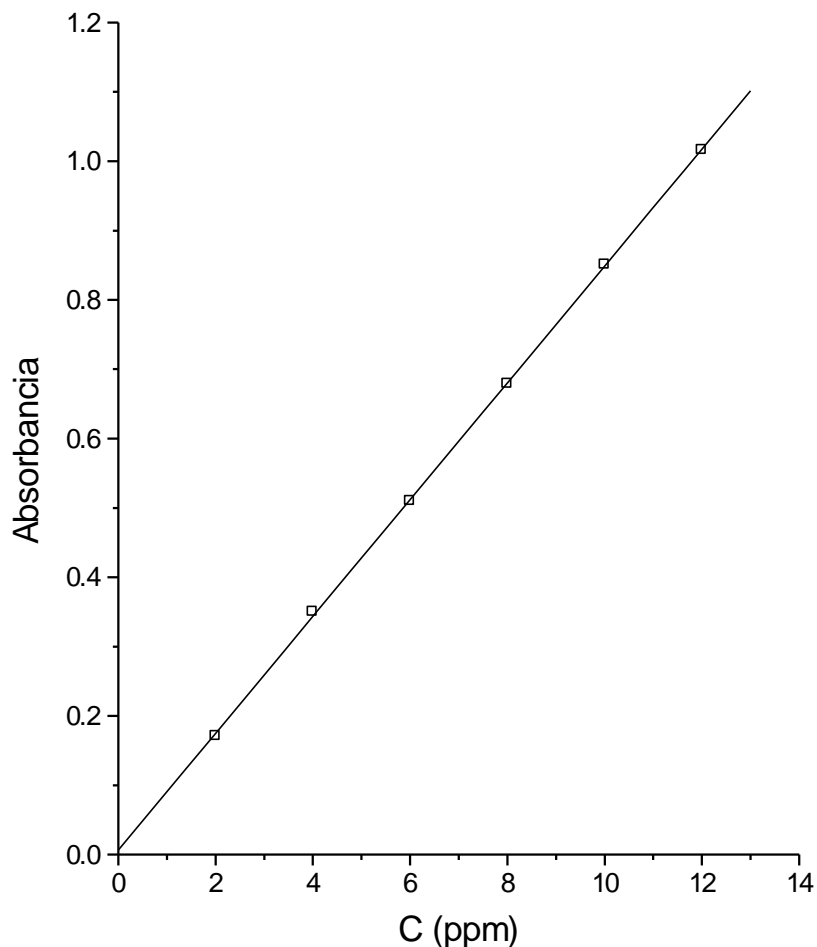
#### 4.1 DETERMINACIÓN DE LA LINEALIDAD DEL MÉTODO

La linealidad del método se determinó preparando 6 soluciones estándar con concentraciones de fósforo de 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, y 12.0 ppm, realizando tres réplicas en cada caso, durante un día de trabajo, tal y como se describe en la sección 3.4.1. En la tabla 4.1 se muestran los resultados de la absorbancia medida a 400 nm, para las tres réplicas de los estándares de fósforo, tratados con reactivo vanadato-molibdato de amonio.

**Tabla 4.1** Resultados obtenidos en la elaboración de la curva de calibración (1) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515-C

C (ppm)	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	$\bar{A}$
2.0	0.172	0.171	0.171	0.171
4.0	0.353	0.350	0.348	0.350
6.0	0.499	0.519	0.512	0.510
8.0	0.671	0.687	0.680	0.679
10.0	0.857	0.852	0.843	0.851
12.0	1.015	1.013	1.019	1.016
				$a = 6.47 \times 10^{-3}$ $b = 8.42 \times 10^{-2}$ $S_r = 4.20 \times 10^{-3}$ $r = 0.9999$

El cálculo de la línea de regresión correspondiente a la curva de calibración (1), que se presenta en la Fig. 4.1, se efectuó por el método de mínimos cuadrados, a partir de las lecturas de absorbancia promedio de las tres réplicas versus la concentración en mg/L o ppm. El coeficiente de correlación ( $r$ ) se calculó a través de la ecuación (7), el valor de 0.9999 para este parámetro indica que existe correlación entre la concentración de analito ( $x$ ) y la absorbancia medida ( $y$ ), en el rango de trabajo de 2 a 12 ppm. Los valores de  $a$  y  $b$  son los reportados en la Tabla 4.1.



**Figura 4.1** Curva de calibración (1) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515-C

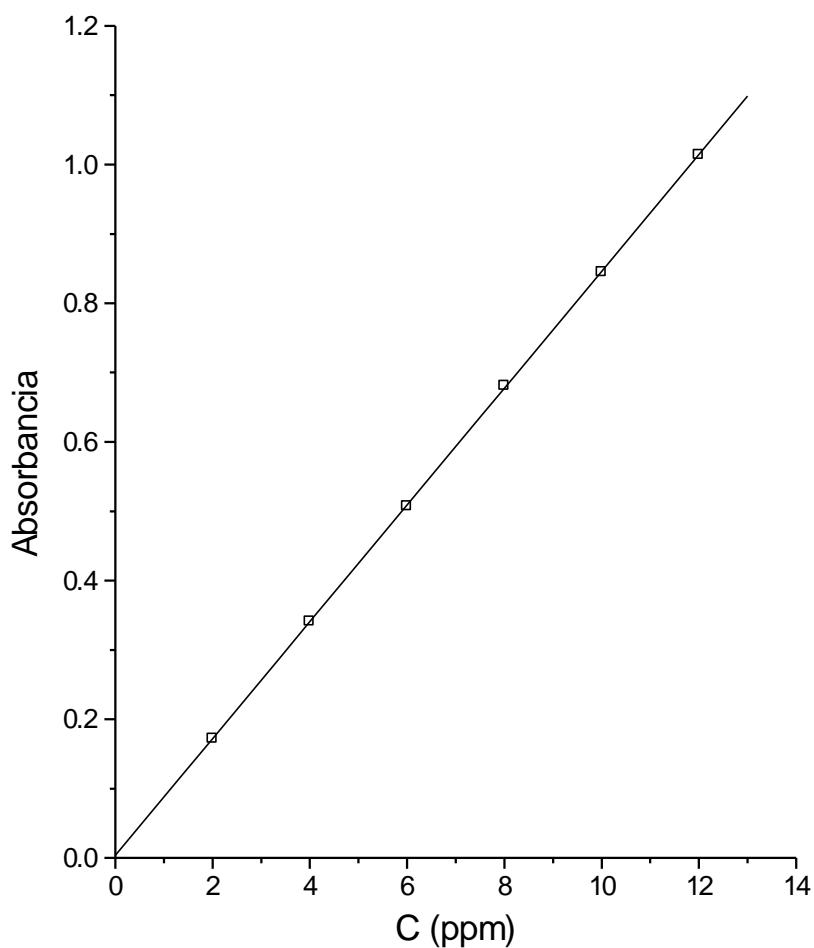
## 4.2 REPETIBILIDAD DEL MÉTODO

Para la determinación de este parámetro se elaboraron, por el mismo analista y durante tres días de la misma semana, tres curvas de calibración, en las condiciones descritas en linealidad (apartado 4.1). En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos de la absorbancia promedio, medida a 400 nm, correspondiente a tres réplicas de estándares de fósforo de concentraciones diferentes, tratados con reactivo vanadato-molibdato de amonio. Los resultados corresponden a dos de los tres experimentos realizados.

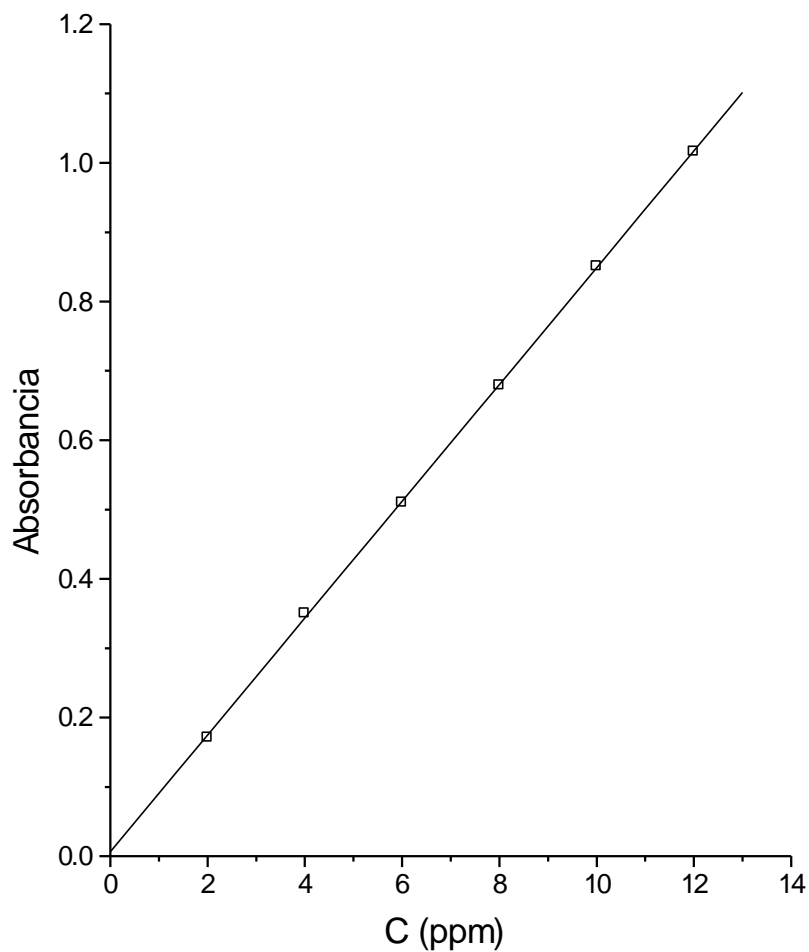
**Tabla 4.2** Resultados obtenidos en la elaboración de las curvas de calibración (2) y (3) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515-C

Curva (2)		Curva (3)	
C (ppm)	$\bar{A}$	C (ppm)	$\bar{A}$
2.00	0.172	2.00	0.171
4.00	0.341	4.00	0.345
6.00	0.507	6.00	0.509
8.00	0.681	8.00	0.679
10.00	0.845	10.00	0.849
12.00	1.014	12.00	1.022
$a = 3.73 \times 10^{-3}$ $b = 8.42 \times 10^{-2}$ $S_r = 2.10 \times 10^{-3}$ $r = 0.9999$		$a = 2.13 \times 10^{-3}$ $b = 8.48 \times 10^{-2}$ $S_r = 2.57 \times 10^{-3}$ $r = 0.9999$	

En las figuras 4.2 y 4.3 se presentan los resultados de las absorbancias promedio versus la concentración de los experimentos 2 y 3, al igual que en el apartado anterior el ajuste de la línea ha sido realizado por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose en ambos casos valores altos de coeficiente de correlación. La desviación estándar de la regresión ( $S_r$ ), o desviación de los residuos, se determinó utilizando la ecuación (6).



**Figura 4.2** Curva de calibración (2) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515-C



**Figura 4.3** Curva de calibración (3) para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515-C

El tratamiento estadístico consiste en el análisis de varianza (ANOVA) para establecer si existen o no diferencias significativas entre las curvas de calibración hechas por el mismo analista en diferentes días. Si no existe diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significancia del 5%, se establece que el método es repetible en el intervalo de concentraciones de trabajo.

Para ello se determina un valor de F experimental que se calcula de la siguiente manera:

$$F_{Exp} = \frac{(S_{r1})^2}{(S_{r2})^2}$$

donde  $S_{r1}$  y  $S_{r2}$  son las desviaciones estándar de los residuos para las dos curvas de calibración que se están comparando; siendo necesario que el numerador sea mayor que el denominador, es decir que  $(S_{r1})^2 > (S_{r2})^2$ .

El valor de F experimental se compara con el valor de F de la tabla de distribución F del apéndice ( $F_{Tab}$ ), que debe tener  $n_1-2$  grados de libertad en el numerador y  $n_2-2$  grados de libertad en el denominador y un nivel de significancia del 5%. Una vez que se tienen los valores de  $F_{Exp}$  y  $F_{Tab}$  se confirma una de las dos hipótesis que se establecen:

- 1) Si  $F_{Exp} < F_{Tab}$  se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.
- 2) Si  $F_{Exp} > F_{Tab}$  se confirma la hipótesis alterna, es decir que existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método no cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos de la comparación estadísticas (análisis de varianza) de las tres curvas de calibración presentadas anteriormente. Para las tres comparaciones se tiene que no existe diferencia estadística significativa ( $F_{Exp} < F_{Tab}$ ) y, por tanto, queda demostrado que el método de determinación de fosfatos ASTM-D515-C cumple con la condición de repetibilidad.

**Tabla 4.3** Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración (1), (2) y (3) para la cuantificación de fosfatos en detergentes, método ASTM-D515-C

Curva	Desviación ( $S_r$ )	Datos (n)	$F_{Exp}$	$F_{Tab}$	Conclusión
(1)	$4.20 \times 10^{-3}$	6	$\frac{(S_{r1})^2}{(S_{r2})^2} = 4.00$	$F_{4,4,5\%} = 6.39$	$F_{Exp} < F_{Tab}$
(2)	$2.10 \times 10^{-3}$	6			
(1)	$4.20 \times 10^{-3}$	6	$\frac{(S_{r1})^2}{(S_{r3})^2} = 2.67$	$F_{4,4,5\%} = 6.39$	$F_{Exp} < F_{Tab}$
(3)	$2.57 \times 10^{-3}$	6			
(2)	$2.10 \times 10^{-3}$	6	$\frac{(S_{r3})^2}{(S_{r2})^2} = 1.50$	$F_{4,4,5\%} = 6.39$	$F_{Exp} < F_{Tab}$
(3)	$2.57 \times 10^{-3}$	6			

### 4.3 REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

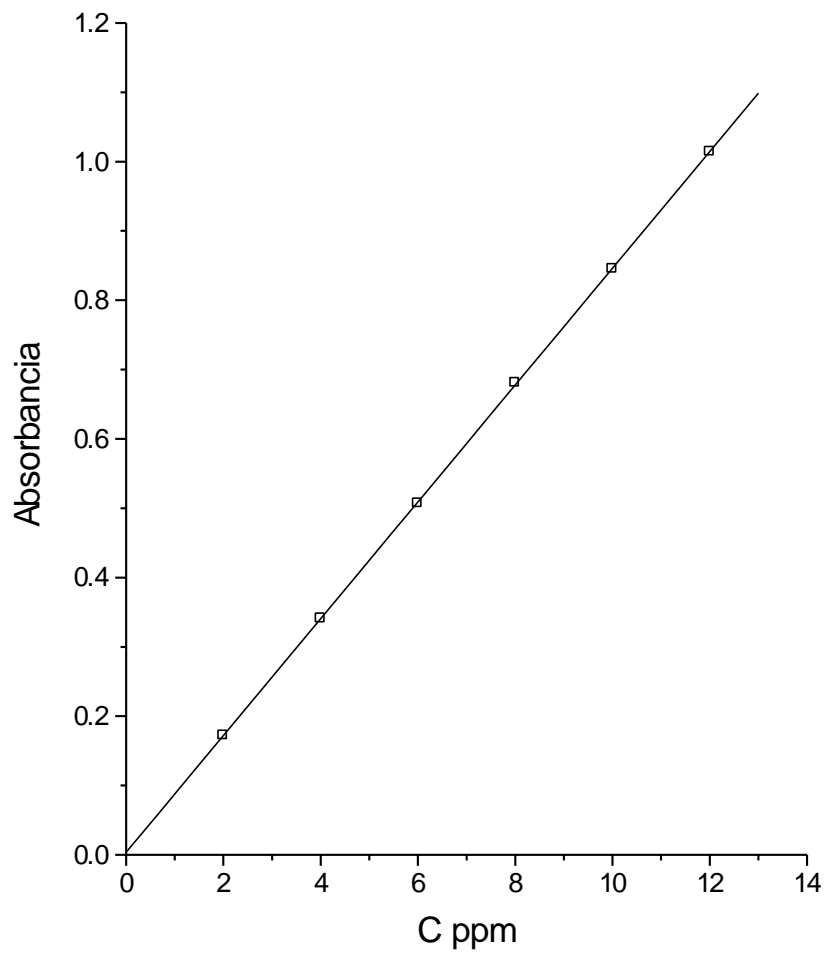
La reproducibilidad del método analítico se determina elaborando curvas de calibración, en las condiciones descritas en linealidad, haciendo variar el analista, de tal manera que cada analista prepara tres curvas de calibración, en el mismo laboratorio, con el mismo equipo, y durante tres días de la misma semana. A los resultados se les aplica el análisis de varianza (ANOVA) de los residuos de las líneas de ajuste por mínimos cuadrados, mediante la prueba F. Si no existen diferencias significativas según la prueba F con un nivel de significancia del 5%, se establece que el método es reproducible en las condiciones de trabajo con respecto al factor modificado.



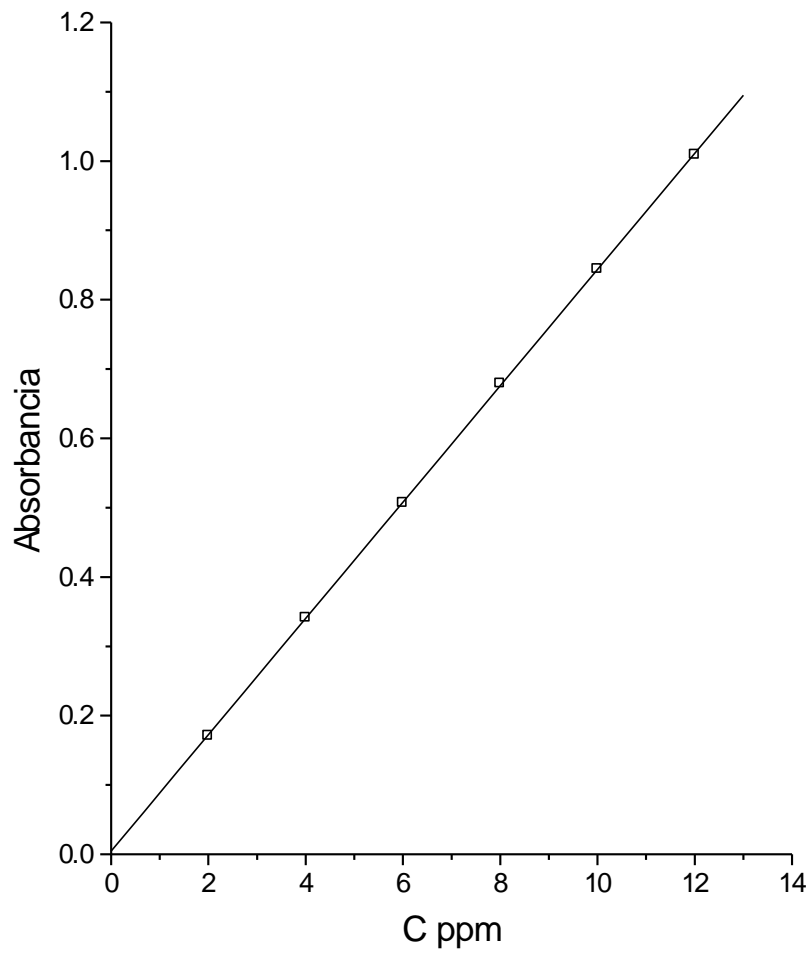
**Tabla 4.4** Resultados obtenidos en la elaboración de curvas de calibración para la cuantificación de fosfatos en detergentes, método ASTM-D515-C [analistas (1) y (2)/día (1)]

Analista (1)		Analista (2)	
C (ppm)	$\bar{A}$	C (ppm)	$\bar{A}$
2.00	0.171	2.00	0.172
4.00	0.345	4.00	0.340
6.00	0.509	6.00	0.511
8.00	0.680	8.00	0.680
10.00	0.848	10.00	0.847
12.00	1.017	12.00	1.014
	$a = 4.00 \times 10^{-3}$ $b = 8.44 \times 10^{-2}$ $S_r = 2.07 \times 10^{-3}$ $r = 0.9999$		$a = 4.00 \times 10^{-3}$ $b = 8.43 \times 10^{-2}$ $S_r = 1.44 \times 10^{-3}$ $r = 0.9999$

En las figuras 4.4 y 4.5 se presentan las curvas de calibración elaboradas por los analistas (1) y (2) durante el primer día, las líneas de ajuste se determinaron por mínimos cuadrados, obteniéndose en ambos casos valores altos de coeficiente de correlación; la desviación estándar de la regresión ( $S_r$ ), o desviación de los residuos, es del orden de  $10^{-3}$  en ambos casos (Tabla 4.4).



**Figura 4.4** Curva de calibración para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515-C [analista (1)/día (1)]



**Figura 4.5** Curva de calibración para la cuantificación de fosfatos en detergentes por el método ASTM-D515-C [analista (2)/día (1)]

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos de la comparación estadísticas (análisis de varianza) de las curvas de calibración elaboradas por los analistas (1) y (2) en diferentes días. Los resultados indican que no existe diferencia estadística significativa ( $F_{Exp} < F_{Tab}$ ) en todos los casos y, por tanto, queda demostrado que el método de determinación de fosfatos ASTM-D515-C es reproducible en las condiciones de trabajo.

**Tabla 4.5** Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración elaboradas por los analistas (1) y (2) en diferentes días.

Analista/Día	Desviación ( $S_r$ )	Datos (n)	$F_{Exp}$	$F_{Tab}$	Conclusión
(1)/(1)	$2.07 \times 10^{-3}$	6	$\frac{(S_{r11})^2}{(S_{r21})^2} = 2.07$	$F_{4,4,5\%} = 6.39$	$F_{Exp} < F_{Tab}$
(2)/(1)	$1.44 \times 10^{-3}$	6			
(1)/(2)	$2.10 \times 10^{-3}$	6	$\frac{(S_{r22})^2}{(S_{r12})^2} = 1.12$	$F_{4,4,5\%} = 6.39$	$F_{Exp} < F_{Tab}$
(2)/(2)	$2.22 \times 10^{-3}$	6			
(1)/(3)	$2.57 \times 10^{-3}$	6	$\frac{(S_{r23})^2}{(S_{r13})^2} = 1.62$	$F_{4,4,5\%} = 6.39$	$F_{Exp} < F_{Tab}$
(2)/(3)	$3.27 \times 10^{-3}$	6			

#### 4.4 LÍMITE DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN

Los límites de detección y de cuantificación se determinaron realizando veinte lecturas de absorbancia de un blanco espaciadas entre sí quince minutos. El blanco estaba compuesto de 25 mL de reactivo de vanadato-molibdato de amonio mas un volumen de agua suficiente para aforar a 50 mL. En la Tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos en la experiencia.

**Tabla 4.6** Resultados obtenidos de veinte lecturas de absorbancia de un blanco espaciadas entre sí quince minutos.

Lectura	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Absorbancia	0.092	0.087	0.091	0.090	0.090	0.090	0.092	0.093	0.090	0.091

Lectura	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Absorbancia	0.092	0.092	0.091	0.091	0.093	0.092	0.092	0.092	0.093	0.092

$$\bar{A}_{BL} = 0.091$$

$$S_{BL} = 1.42 \times 10^{-3}$$

$$LD = 5.02 \times 10^{-2} \text{ ppm}$$

$$LQ = 1.68 \times 10^{-1} \text{ ppm}$$

Tal y como se explicó en el fundamento teórico, el límite de detección se calcula mediante la expresión<sup>(10)</sup>  $LD = 3 S_{BL} / b$ , donde  $S_{BL}$  es la desviación estándar de las lecturas obtenidas con el blanco y  $b$  es la pendiente de la curva de calibración. Se divide entre el valor de la pendiente para tener expresado el límite de detección en unidades de concentración. El límite de cuantificación se calcula utilizando la expresión  $LD = 10 S_{BL} / b$ .

Los valores de ambos límites que se reportan en la tabla 4.6 se han calculado utilizando el valor de  $S_{BL}$  que se presenta en la misma tabla, el valor de la pendiente ( $b$ ) utilizado es  $8.48 \times 10^{-2}$ , que corresponde a la curva de calibración (3) (Tabla 4.2); aunque, dada la calidad de los resultados, podría utilizarse cualquiera de las otras curvas de calibración que se presentan.

En nuestro caso, dado que se ha utilizado el método ASTM-D515-C para la cuantificación de fosfatos en detergentes, tiene mayor importancia el valor del límite de cuantificación ( $1.68 \times 10^{-1}$  ppm). Este valor obtenido indica la concentración más baja de fósforo en una muestra que puede ser determinada cuantitativamente, con un nivel aceptable de exactitud, utilizando el método en estudio. En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos en la determinación de la exactitud del método, concluyendo los aspectos relacionados con la validación de éste.

#### **4.5 EXACTITUD DEL MÉTODO**

Para la determinación de la exactitud se prepararon diez muestras a las que se les adicionó una cantidad conocida de fosfatos, necesaria para obtener una concentración de 7 ppm de fósforo (el punto medio del rango de trabajo en las curvas de calibración). Para tal efecto se ha utilizado un patrón químico que si bien no es un material certificado, posee propiedades suficientemente homogéneas y definidas que permiten utilizarlo en la evaluación del método, conforme a la norma ISO/CD10012-2,3.19:93<sup>(7)</sup>.

**Tabla 4.7** Resultados obtenidos del análisis de estándares de fósforo de 7 ppm.

Muestra	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	$\bar{A}$	C (ppm)	% recobro	% de error
1	0.603	0.605	0.604	7.10	101.43	1.43
2	0.599	0.606	0.604	7.10	101.43	1.43
3	0.605	0.603	0.604	7.10	101.43	1.43
4	0.596	0.609	0.603	7.09	101.29	1.29
5	0.610	0.611	0.611	7.18	102.57	2.57
6	0.600	0.615	0.608	7.15	102.14	2.14
7	0.600	0.614	0.607	7.13	101.86	1.86
8	0.604	0.605	0.605	7.11	101.57	1.57
9	0.609	0.607	0.608	7.15	102.14	2.14
10	0.609	0.596	0.603	7.09	101.29	1.29
					101.72	1.72

Los resultados obtenidos en el análisis de las diez muestras de estándar de fósforo de concentración 7 ppm se presentan en la tabla 4.7. Las concentraciones se han obtenido sustituyendo los valores de absorbancia promedio en la ecuación de la curva de calibración 3 (Tabla 4.2). Los porcentajes de recobro se han calculado conforme a la ecuación (10), habiéndose obtenido un valor promedio 101.72%.

Además, se ha determinado el porcentaje de error del método, a partir de la ecuación (11), este cálculo da un valor de 1.72%, que estadísticamente indica que el método es exacto, tomando en cuenta que se recomienda que para una metodología de análisis el porcentaje de error no debe ser mayor que el 5% <sup>(23)</sup>.

#### 4.6- CUANTIFICACIÓN EN MUESTRAS

La cuantificación de fosfatos en las muestras de detergentes se realizó siguiendo los procedimientos descritos en las secciones 3.2 y 3.3. Se analizaron muestras de detergentes para uso en textiles (detergentes 1 a 10) y de detergentes lavavajillas (detergentes 11 a 15). Para un mismo detergente se analizaron dos muestras tomadas de lotes diferentes, cada muestra se analizó por duplicado; la nomenclatura para identificar las muestras en cada caso es muestra x.y, donde x es el número de muestra e y el número de réplica.

En las tablas 4.8-4.22 se presentan los resultados obtenidos del análisis de fosfatos para los quince detergentes estudiados. La concentración de fósforo en ppm ( $C_P$ ) en las muestras se calculó sustituyendo los valores de absorbancia medidos en el espectrofotómetro en la ecuación de la curva de calibración 3 (Tabla 4.2), y multiplicando ese resultado por el factor de dilución ( $FD = 50/5$ ) (véase apartado 3.3):

$$C_P = \frac{A - a}{b} \times FD$$

donde A es la absorbancia medida en el instrumento, a es el intercepto de la curva de calibración ( $a = 0.00213$ ) y b la pendiente ( $b = 0.0848$ ).

La concentración de fosfatos como fosfato sódico en ppm ( $C_{Na_3PO_4}$ ) se determina multiplicando la concentración de fósforo ( $C_P$ ) calculada en cada caso por el factor 5.2929, que es el cociente que se obtiene de dividir el peso fórmula del fosfato sódico (163.9407 g/mol) por el peso atómico del fósforo (30.9738g/mol):

$$C_{Na_3PO_4} = C_P \times 5.2929$$



El porcentaje de fosfato sódico en los detergentes (%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) se determina dividiendo el número de miligramos de la sal que hay en un litro de solución, entre el número de miligramos de muestra de detergente pesados en cada caso y multiplicando por cien:

$$\% \text{Na}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{mgNa}_3\text{PO}_4/\text{L}}{\text{mg muestra/L}} \times 100\%$$

en las tablas de resultados se reporta el promedio para cada muestra.

En las tablas 4.8-4.17 se presentan los resultados obtenidos en el análisis de contenido de fosfato en diferentes marcas de detergente para ropa. Los valores de porcentaje de fosfato sódico varían entre 10.31% y 29.02% para las muestras estudiadas. Según la legislación vigente en países como Canadá o la Unión Europea el contenido de fósforo en los detergentes no debe ser mayor que 11.6% de fósforo como fosfato sódico; de las diez muestras de detergentes para textiles analizadas ocho sobrepasan esos límites. Otro aspecto que es importante resaltar es la enorme heterogeneidad en los contenidos de fosfato entre los detergentes de diferentes marcas, siendo los más consumidos los que contienen mayor porcentaje de fosfatos (detergentes 1, 3, 4, 9 y 10), por razones obvias se omiten las marcas.

**Tabla 4.8** Resultados del análisis de fosfatos. Detergente 1

	masa (g)	A	$C_p$ (ppm)	$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$ (ppm)	% $\text{Na}_3\text{PO}_4$
muestra 1.1	0.1002	0.458	53.76	284.55	28.77
muestra 1.2	0.1003	0.471	55.29	292.64	
muestra 2.1	0.1004	0.465	54.58	288.89	29.02
muestra 2.2	0.1002	0.472	55.41	293.28	

**Tabla 4.9** Resultados del análisis de fosfatos. Detergente 2

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1004	0.213	24.87	131.63	12.81
muestra 1.2	0.1002	0.203	23.69	125.39	
muestra 2.1	0.1007	0.225	26.28	139.09	13.75
muestra 2.2	0.1003	0.222	25.93	137.24	

**Tabla 4.10** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 3

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1004	0.376	44.09	233.36	23.11
muestra 1.2	0.1002	0.371	43.50	230.24	
muestra 2.1	0.1004	0.388	45.50	240.83	23.98
muestra 2.2	0.1001	0.387	45.38	240.19	

**Tabla 4.11** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 4

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1002	0.420	49.28	260.83	25.88
muestra 1.2	0.1002	0.415	48.69	257.71	
muestra 2.1	0.1003	0.409	47.98	253.95	25.38
muestra 2.2	0.1002	0.411	48.22	255.22	

**Tabla 4.12** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 5

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1006	0.184	21.45	113.53	11.01
muestra 1.2	0.1003	0.175	20.38	107.87	
muestra 2.1	0.1002	0.169	19.68	104.16	10.31
muestra 2.2	0.1000	0.166	19.32	102.26	

**Tabla 4.13** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 6

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1001	0.323	37.84	200.28	20.04
muestra 1.2	0.1000	0.324	37.95	200.87	
muestra 2.1	0.1002	0.357	41.85	221.51	21.95
muestra 2.2	0.1001	0.352	41.26	218.39	

**Tabla 4.14** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 7

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1004	0.195	22.74	120.36	12.00
muestra 1.2	0.1002	0.195	22.74	120.36	
muestra 2.1	0.1003	0.189	22.04	116.66	11.50
muestra 2.2	0.1003	0.185	21.56	114.11	

**Tabla 4.15** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 8

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1002	0.190	22.16	117.29	11.36
muestra 1.2	0.1002	0.179	20.86	110.39	
muestra 2.1	0.1005	0.190	22.16	117.29	10.92
muestra 2.2	0.1004	0.166	19.32	102.26	

**Tabla 4.16** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 9

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1003	0.345	40.43	213.99	21.22
muestra 1.2	0.1005	0.342	40.08	212.14	
muestra 2.1	0.1012	0.471	55.29	292.64	28.92
muestra 2.2	0.1013	0.472	55.41	293.28	

**Tabla 4.17** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 10

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1003	0.412	48.33	255.81	24.67
muestra 1.2	0.1005	0.386	45.27	239.61	
muestra 2.1	0.1003	0.465	54.58	288.89	28.96
muestra 2.2	0.1004	0.471	55.29	292.64	

Los resultados obtenidos en el análisis de contenido de fosfato en diferentes marcas de detergentes para vajillas se presentan en las tablas 4.18-4.22. Los valores de porcentaje de fosfato sódico en estos productos es bastante baja, las muestras 11 y 12 tienen un contenido de fosfato sódico inferior al 1.4 %, mientras que en las muestras 14 y 15 no se detectan fosfatos. La única excepción es el detergente 13 que contiene cerca de 11.3% de fosfato sódico.

**Tabla 4.18** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 11

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1005	0.023	2.46	13.02	1.39
muestra 1.2	0.1005	0.026	2.81	14.87	
muestra 2.1	0.1001	0.016	1.64	8.68	0.89
muestra 2.2	0.1000	0.017	1.75	9.26	

**Tabla 4.19** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 12

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1002	0.021	2.22	11.75	1.36
muestra 1.2	0.1003	0.027	2.93	15.51	
muestra 2.1	0.1004	0.024	2.58	13.66	1.36
muestra 2.2	0.1006	0.024	2.58	13.66	

**Tabla 4.20** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 13

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1000	0.185	21.56	114.11	11.37
muestra 1.2	0.1002	0.184	21.45	113.53	
muestra 2.1	0.1006	0.181	21.09	111.63	11.20
muestra 2.2	0.1003	0.184	21.45	113.53	

**Tabla 4.21** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 14

	masa (g)	A	C <sub>p</sub> (ppm)	C <sub>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> (ppm)	% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
muestra 1.1	0.1005	-0.018	-	-	-
muestra 1.2	0.1005	-0.015	-	-	
muestra 2.1	0.1001	-0.012	-	-	-
muestra 2.2	0.1000	-0.017	-	-	



**Tabla 4.22** Resultados del Análisis de fosfatos. Detergente 15

	masa (g)	A	$C_p$ (ppm)	$C_{Na_3PO_4}$ (ppm)	% $Na_3PO_4$
muestra 1.1	0.1006	-0.015	-	-	-
muestra 1.2	0.1008	-0.012	-	-	
muestra 2.1	0.1003	-0.016	-	-	-
muestra 2.2	0.1005	-0.013	-	-	

## **CONCLUSIONES**

El desarrollo de la parte experimental de este trabajo se ha dividido en dos aspectos fundamentales: la determinación de las propiedades analíticas del método ASTM D5151 para la determinación de fosfatos en aguas por espectrofotometría visible, y la aplicación del método una vez validado al análisis del contenido de fosfatos en diversas muestras de detergentes. Los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

- 1) Se ha demostrado que en las condiciones de trabajo empleadas y en el intervalo de concentraciones de 2 a 12 ppm de fosfatos expresados como fósforo, las pruebas de linealidad son satisfactorias para el método ASTM D515 para la determinación de fosfatos en aguas por espectrofotometría visible.
- 2) En la determinación de la precisión del método, donde se establecieron los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad, se establece que el método es igualmente preciso tanto cuando es aplicado por un analista como cuando se aplica por analistas diferentes, en las mismas condiciones de trabajo de laboratorio.
- 3) Los límites de detección y de cuantificación, indican que esta metodología es sensible para identificaciones de fósforo que estén en un rango por arriba de 0.05 ppm, y para determinaciones cuantitativas con niveles de confianza de 90%, a partir de un rango de concentraciones superiores a 0.17 ppm.
- 4) En la determinación de exactitud de la metodología, se obtuvo un grado de exactitud de 98.28% (porcentaje de error de 1.72%), el cual es un buen indicador de que el método es exacto.

5) Las pruebas que se efectuaron a diez detergentes para lavado de textiles demuestran que su contenido de fosfato sódico varía entre 10.31% y 29.02%, en el 90% de los casos el contenido de fosfato sódico es superior al 11.6%, que es la norma que rige en algunos países desarrollados donde el uso de fosfatos en detergentes es restringido.

6) Los detergentes lavavajillas tienen un contenido de fosfatos sensiblemente inferior, observándose notables diferencias entre las marcas analizadas. Dos de estos detergentes dieron lecturas que están por debajo del límite de detección del método y se reportan como "no detectables" (detergentes 14 y 15). Los detergentes 11 y 12 tienen un contenido de fosfato sódico inferior al 1.4 %, mientras que el detergente 13 contiene cerca del 11.3%.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 1) Alters, S., Biology: understanding life, Year book by Mosby Inc., USA, 1996
- 2) Annual Book of American Society for Testing and Materials, Part 31(water), ASTM, 1978
- 3) Chapman, H., Pratt, P., Métodos de análisis para suelos, plantas y aguas, Trillas, México, 1986.
- 4) Diario oficial, tomo No.347, Decreto No. 39, Artículo No.16, "Reglamento especial de aguas residuales", Ministerio del Interior, El Salvador, Junio de 2000
- 5) Environmental monitoring and support laboratory, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/4-79-019.
- 6) Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association(APHA), American Water Works Association(AWWA), Water Pollution Control Federation(WPCF), 17<sup>TH</sup> Edition, Washington D.C, 1989(Section 4-166,.4500-P Phosphorus)
- 7) G-CSQ-02, Guía para los laboratorios que realizan validaciones de métodos de análisis químicos, ENAC, Madrid, 1996
- 8) Harmonised guidelines for the in-house validation of methods of analisis, Protocol created under co-operation of ISO, IUPAC and AOAC international, Maryland USA, 1996
- 9) ISO 5725:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, Part 1, General principles and definitions.
- 10) IUPAC Compendium of definitions and terminology, 1997
- 11) Jenkins, D., Química del agua, Manual de laboratorio, Editorial Limusa, México, 1997.
- 12) Kreshkov, A., Yaroslavtsev, A., Curso de Química Analítica. Análisis Cualitativo, Editorial Mir, Moscú, 1985.
- 13) Liptrot, G., Química Inorgánica moderna, Cia. Editorial Continental, México 1988
- 15) Maskew, G., Geger, J., Water purification and wastewater treatment and disposal, Washington, 1982.
- 16) Metcalf & Eddy, Wastewater engineering: collection, treatment and disposal, Washington D.C, 1985

- 17) Moore, J. y Moore, E., Environmental Chemistry, Academic Press, USA, 1976.
- 18) Official Methods of Analysis of AOAC International, 11<sup>TH</sup> Edition, Associate Editors, Washington, 1970.
- 19) Pietrzyk, D. y Frank, C., Analytical Chemistry, An introduction, Academic Press Inc., USA, 1974.
- 20) Ramis, G., Quimiometría, Universidad de Valencia, España, 1997
- 21) Skoog, D., West, D., química analítica, Cuarta Edición, México, 1993
- 22) Snoeyink, V., Jenkins, D., química del agua, Editorial Limusa, México, 1997.
- 23) Turk, A., Turk, J., ecology pollution environment, saunders Company, USA, 1972
- 24) Rivas, R., Acosta, C., tesis de Licenciatura, Universidad de El Salvador, 1994.