



## V-100 - EL FOSFORO, PARAMETRO CRITICO DE CALIDAD DE AGUA TECNICAS ANALITICAS Y DE MUESTREO

**Judith Sánchez de Fuentes**<sup>(1)</sup>

Ingeniero Químico de la Universidad Central de Venezuela. Maestría en Ciencias del Ambiente en University of Texas, Estados Unidos. Maestría en Investigación en Ciencias del Ambiente en Lancaster University, Reino Unido. Profesora Titular. Directora de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Carabobo, Venezuela.

**FOTOGRAFIA  
NÃO  
DISPONÍVEL**

**Dirección**<sup>(1)</sup>: Avenida Los Cedros, Quinta Alliera, No. 108-101-A, Urbanización Lomas del Este-Valencia - Carabobo - 2001 - Venezuela - Tel: (58) 41-595041 - e-mail: [jfuentes@uc.edu.ve](mailto:jfuentes@uc.edu.ve)

### RESUMEN

El fósforo es un nutriente esencial para los organismos vivos; en aguas frescas y sistemas marinos está sujeto a procesos de transformación continua que incluyen consumo o desprendimiento del elemento en sus diferentes formas o especies. Es considerado como un parámetro crítico en la calidad de aguas debido a su influencia en el proceso de eutroficación, de ahí la importancia de disponer de las 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.

Este trabajo tiene como finalidad evaluar la factibilidad de utilizar la técnica de gradientes difusivos para la medición *in situ* de especies de fósforo, incluyendo ortofosfatos, polifosfatos y fósforo orgánico, presentes en aguas naturales. Esta nueva técnica, conocida como DGT (diffusive gradients in thin film), ha sido utilizada para medir concentraciones y flujos de diferentes especies metálicas en ecosistemas acuáticos sin perturbar el equilibrio natural de los mismos. Las especies químicas disueltas en el agua difunden a través de una capa delgada de gel y luego son retenidas por una segunda capa de un material adsorbente el cual varía de acuerdo a la especie que se desea medir.

En el laboratorio, se evaluó la capacidad del óxido de hierro como adsorbente y la eficiencia de DGT para soluciones de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O}_7\text{P}_2$ ,  $\text{Na}_5\text{O}_{10}\text{P}_3$  y adenosin-di-fosfato (ADP). Las diferentes especies fueron analizadas mediante el método colorimétrico estándar para fósforo reactivo disuelto (medición directa); oxidación ultra violeta e hidrólisis térmica fueron utilizadas como pretratamiento para la determinación indirecta de fósforo orgánico y polifosfatos. Los experimentos fueron realizados para cada especie individualmente y también utilizando una mezcla de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O}_7\text{P}_2$  y ADP. Los resultados obtenidos demostraron que el óxido de hierro adsorbe entre 95 y 97.5 % de ortofosfato. Adicionalmente se comprobó que DGT puede utilizarse para medir compuestos de fósforo en aguas naturales, incluyendo polifosfatos y compuestos orgánicos, partiendo de los coeficientes de difusión de estos compuestos los cuales fueron determinados experimentalmente.

**PALABRAS-CLAVES:** Fósforo Disuelto, Calidad de Agua, Especiación, DGT.

### INTRODUCCION

Las especies de fósforo más comunes en aguas naturales incluyen compuestos inorgánicos y orgánicos disueltos o suspendidos. La especies inorgánicas incluyen ortofosfatos, polímeros lineales o polifosfatos y polímeros cíclicos o metafosfatos. Los compuestos orgánicos comprenden ésteres, fosfonatos, ácidos nucleicos, fosfolípidos, azúcares, proteínas, ácido aminofosfórico, fosfoamidas y otros.

Los iones pirofosfato y tripolifosfato ( $\text{O}_7\text{P}_2^{4-}$  y  $\text{O}_{10}\text{P}_3^{5-}$  respectivamente) son el primero y segundo de las cadenas lineales de polifosfatos formadas a partir de la condensación de ortofosfato. La estructura molecular de estas especies consiste de iones  $\text{PO}_4^{3-}$  compartiendo un átomo de oxígeno común en cada uno de los extremos del tetraedro.

Los meta y polifosfatos, llamados fosfatos complejos o condensados, también están presentes en aguas naturales bien sea porque son generados por los organismos acuáticos o porque provienen de la descargas de



aguas residuales domésticas e industriales que contienen detergentes y productos químicos utilizados para el tratamiento de las aguas.

De acuerdo con Holtan *et. al.*, (1988), los polifosfatos en aguas naturales son hidrolisados lentamente a ortofosfato. Los compuestos orgánicos también pueden ser hidrolisados a través de reacciones químicas o biológicas que se consideran factores claves en el ciclo normal del fósforo (Lean, 1973).

Entre las fuentes de fósforo de origen natural caben mencionar los depósitos y rocas fosfóricas las cuales desprenden fósforo, en forma de ortofosfato 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. Una fracción del P en los fertilizantes orgánicos e inorgánicos es removida parcialmente por las plantas, otra fracción es arrastrada por el agua y el resto se acumula en el suelo trayendo 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. Holtan *et. al.* (1988) encontró que la concentración de P en aguas de lluvia varía en el tiempo y en espacio, reportando concentraciones más altas en zonas industriales y agrícolas durante la estación de verano.

### **Técnicas analíticas y de muestreo**

La determinación experimental de las diferentes especies de un mismo elemento en un ecosistema acuático requiere de técnicas analíticas avanzadas capaces de medir la concentración de todas y cada una de las especies de un mismo elemento en una muestra.

Existen diferentes métodos para medir fósforo reactivo disuelto (PRD), el cual se asume como una medida de la concentración del fósforo biológicamente disponible y por ende de la calidad del cuerpo de agua. No todo el fósforo disuelto está realmente disponible para los organismos; la disponibilidad biológica del elemento depende de muchos factores, incluyendo las especies presentes y sus concentraciones.

El método estándar (Murphey y Riley, 1962) para la determinación de PRD se basa en la reacción del fósforo con iones molibdeno y antimonio para formar un complejo el cual puede ser reducido utilizando cloruro de estaño o ácido ascórbico resultando una coloración azul característica que puede ser detectada mediante colorimetría. La absorbancia a 882 nm se relaciona directamente con la concentración de ortofosfato.

El fósforo orgánico generalmente se determina mediante la diferencia entre dos mediciones de PRD, antes y después de la digestión de la materia orgánica. El P disuelto total (PDT) incluye especies solubles como ortofosfato, polifosfato y fósforo orgánico así como también especies coloidales y polímeros.

Entre los procedimientos utilizados para la destrucción de la materia orgánica se tienen la digestión química, digestión a altas temperatura, foto-oxidación con radiación ultravioleta y digestión mediante microondas. Robards *et. al.* (1994) sugiere el uso de radiación UV para discriminar entre el fósforo orgánico (POD) y los fosfatos condensados (PCD). Otros autores (Armstrong *et. al.*, 1996 y Henriksen, 1970) han demostrado que la exposición de muestras a la radiación UV convierte el fósforo orgánico a inorgánico en un medio ácido fuerte. Después de enfriadas, las muestras son analizadas mediante colorimetría para la determinación de PDR.

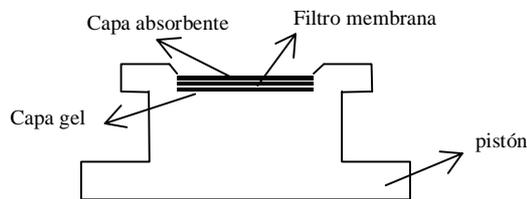
En el monitoreo de la calidad de cuerpos de aguas se requiere analizar un número elevado de muestras, lo cual incrementa los riesgos de contaminación. En este caso, las técnicas *in situ* son recomendables ya que presentan la ventaja de minimizar la manipulación de las muestras y además requieren menos tiempo; sin embargo, muchos de los métodos *in situ*, resultan complicados y costosos, lo cual ha impedido, hasta el presente, su uso en los análisis rutinarios.



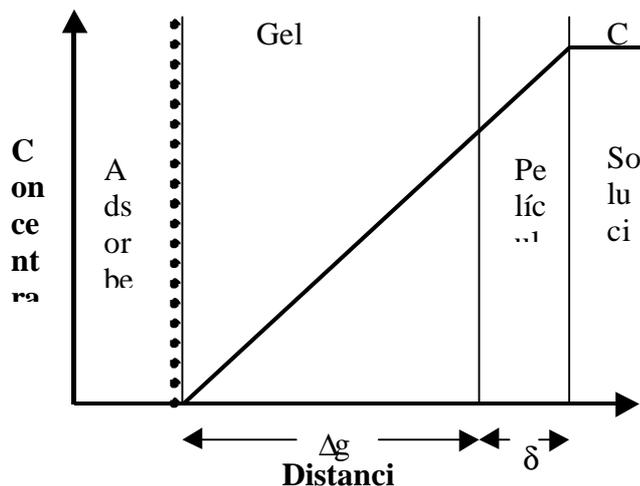
Una técnica de fácil aplicación y bajo costo, desarrollada en Lancaster University, Reino Unido (Davison, 1994), presenta las ventajas de otras técnicas *in situ* y adicionalmente puede ser utilizada para estudios de especiación de metales y nutrientes. DGT basado en el principio de difusión a través de membranas fue utilizado en el presente trabajo para la determinación diferentes especies de fósforo en muestras de agua.

Una unidad de DGT tiene la configuración básica que se muestra en la figura1; consiste de una montura plástica tipo pistón la cual soporta una o más capas de gel y una membrana filtrante sostenidas por una tapa que presenta una abertura permitiendo de este modo el contacto con la solución.

Para mediciones de especies de fósforo se utiliza una capa de óxido de hierro además de una capa de gel difusivo de espesor  $\Delta g$ . Entre la capa del gel y la solución de concentración  $C$ , se forma una capa difusiva, de espesor  $\delta$ , en la cual la transferencia de masa se lleva a cabo bajo el mecanismo de difusión molecular (Davison & Zhang, 1994).



**Figura 1: Esquema de una unidad de DGT**



**Figura 2: Variación de la concentración de especies iónicas a través de las diferentes capas**



La figura 2 muestra una representación esquemática de la concentración de especies iónicas en las diferentes capas. Los iones fosfato en solución difunden a través de la capa de gel y se acumulan en la capa de óxido la cual actúa como receptor. Luego de un cierto tiempo, la solución circundante y la fase acuosa del gel alcanzan el equilibrio; el tiempo requerido para establecer el equilibrio depende de la velocidad de la difusión y del espesor de la capa de gel.

Después de retirar las unidades de la solución, los iones retenidos por la capa de óxido son removidos mediante tratamiento químico y la concentración de los iones en solución es determinada mediante la siguiente ecuación (Zhang, *et. al.*, 1998).

$$C = M \Delta g. / D s t \quad \text{ecuación (1)}$$

Donde M es la masa de fosfato adsorbida por el óxido de hierro, D es el coeficiente de difusión de los iones a través del gel, t es el tiempo y s la superficie.

La masa de fosfato adsorbida por el óxido de hierro se obtiene por medición directa de la concentración de fósforo luego de la elución con ácido sulfúrico.

Teóricamente, DGT puede utilizarse para medir la concentración de cualquier especie química incluyendo compuestos orgánicos siempre y cuando la especie pueda difundir a través del gel y ser adsorbida por la capa reactiva. Su aplicación para especiación de fósforo depende de los coeficientes de difusión de las especies en estudio y de la disponibilidad de los métodos analíticos que permitan discriminar entre las especies evaluadas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para las experiencias se utilizaron reactivos químicos de grado analítico y sin purificación previa. Las soluciones patrones de 1000 mg/l de ortofosfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) y polifosfato ( $\text{K}_4\text{O}_7\text{P}_2$ ) y se prepararon disolviendo las cantidades apropiadas de cada sustancia en agua deionizada. Adicionalmente se preparó una solución conteniendo 0.41 gramos de  $\text{N}_5\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Na}_2$  en 100 ml de agua deionizada.

Los discos de gel difusivo para usar con DGT fueron preparados siguiendo la metodología propuesta por Zhang *et. al.*, (1998). Se utilizaron 10 ml de la solución gel mezclados con 0.7 ml de persulfato de amonio al 10 % y 0.2 ml de catalizador. Luego la solución se coloca entre dos discos de vidrio y se mantiene a 42 °C durante 45 a 60 minutos hasta que el gel esté seco y no quede nada de líquido remanente.

Los discos de óxido de hierro utilizados como adsorbente para los compuestos de fósforo, se prepararon mezclando NaOH (2 gramos en 50 ml de agua deionizada) con  $\text{Fe}^{3+}$  (4 gramos en 100 ml de agua deionizada). La solución resultante se tituló con NaOH 1 M hasta un pH de 6.4 obteniéndose un precipitado marrón rojizo. Este precipitado fue luego utilizado para la preparación de los discos teniendo la precaución de remover el agua en exceso. Para obtener los discos se siguió el procedimiento ya descrito para el gel difusivo.

## METODOLOGÍA

En primer lugar se desarrollaron pruebas preliminares con el objeto de estudiar el comportamiento del óxido de hierro como adsorbente de ortofosfato. Seguidamente se procedió a evaluar la capacidad del gel sumergiendo unidades de DGT las cuales fueron ensambladas con una capa de óxido de hierro debajo de la capa de gel difusivo.

Un procedimiento similar se siguió para realizar los estudios de especiación utilizando las especies de fósforo seleccionadas y los diferentes métodos analíticos según el caso, tal como se indica en la tabla 1.

Adicionalmente se preparó y analizó una solución conteniendo diferentes especies a fin de estudiar la especiación de fósforo.



Para la determinación de la concentración de ortofosfato se siguió el método de colorimetría directa el cual se basa en la obtención de un complejo de fosfomolibdeno que presenta un característico color azul. Este método también puede utilizarse para otras especies de fósforo tales como polifosfato y fósforo orgánico luego de un pre-tratamiento de las muestras.

**Tabla 1: Métodos analíticos utilizados para la determinación de diferentes especies de fósforo.**

Método	Especies
Colorimetría directa	fósforo reactivo disuelto (ortofosfato)
Hidrólisis térmica +colorimetría	fósforo hidrolisable ( orto y polifosfato)
Radiación UV + colorimetría	fósforo total (orto, poli y fósforo orgánico)

Para estimar la concentración de las especies de fósforo en solución utilizando DGT es necesario conocer los coeficientes de difusión de las especies evaluadas. Los coeficientes de difusión para algunos iones comunes en aguas naturales están reportados en la literatura (Li y Gregory, 1974) a dilución infinita; sin embargo no se dispone de información acerca de la difusividad de los iones orto, piro y adenosinfosfato a través del gel difusivo utilizado en las experiencias. Por tal razón fue necesario determinar experimentalmente estos valores para lo cual se empleó una celda de difusión.

Para evaluar la respuesta de DGT para medir concentraciones de diferentes especies de fosfato presentes en una misma muestra de agua, se procedió a preparar una solución sintética de orto, poli y fósforo orgánico a partir de las soluciones patrones de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{O}_7\text{P}_2$  y ADP y se sumergieron en la misma nueve unidades DGT durante 16.5 horas. Después de este tiempo, se retiraron las unidades y se analizaron los discos de óxido ferroso. Durante el experimento se tomaron tres muestras de la solución para controlar que la composición de P se mantuviese constante, además, en forma simultánea se prepararon discos de adsorbente los cuales fueron sumergidos en 10 ml de solución y agitados durante 2 horas.

Las pruebas de campo se realizaron en Lake Carte ubicado en Lancaster, Reino Unido. Las unidades de DGT soportadas por una superficie flotante fueron sumergidas a 1 m de profundidad durante 7 horas. Se utilizaron un total de 18 unidades con espesor de la capa de gel de 0.4 y 0.8 mm. Además se tomaron muestra de agua utilizando el método tradicional, las cuales fueron filtradas y acidificadas inmediatamente para su posterior análisis en el laboratorio.

Los análisis realizados después de sumergir discos de óxido ferroso en 10 ml de una solución conteniendo 100  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  durante varias horas, indicaron que un 95.12 - 97.5 % (media = 96.11 %, desviación estándar = 1.37) del P presente inicialmente fue adsorbido por el  $\text{FeOx}$ . La recuperación del 92-98 % (media = 95.04 %, desviación estándar = 2.94) del P total adsorbido se logró mediante tratamiento con ácido sulfúrico de concentración 0.25 M.

Para evaluar la respuesta del DGT, se realizaron dos experimentos utilizando tiempos de contacto de 3 y 16.5 horas. Para el tiempo de 3 horas, la concentración de fosfato estimada a partir de DGT fue de  $226.74 \pm 20.43 \mu\text{g/L}$  para DGT mientras que la concentración medida directamente de la solución fue de  $204.17 \pm 1.18 \mu\text{g/L}$ . Después de 16.5 horas, los resultados obtenidos fueron:  $210.90 \pm 16.9 \mu\text{g/L}$  para DGT y  $219.29 \pm 2.47 \mu\text{g/L}$  para la solución. La diferencia entre ambos procedimientos (aprox. 10 %) puede ser atribuida a errores analíticos.

Mediante regresión lineal de los datos experimentales se obtuvo una pendiente de  $6 \times 10^{-4}$  para la curva de calibración de ortofosfato utilizando el método colorimétrico estándar. Las pendientes obtenidas mediante el mismo procedimiento para muestras de  $\text{Na}_5\text{O}_{10}\text{P}_3$ ,  $\text{K}_4\text{O}_7\text{P}_2$  y ADP con concentraciones comprendidas entre 50 y 100  $\mu\text{g/l}$  fueron mucho menores indicando que los polifosfatos y compuestos orgánicos de fósforo no pueden ser medidos por el método colorimétrico estándar sin que las muestras sea sometidas a tratamiento previo a fin de descomponer las moléculas complejas en ortofosfato.

El tratamiento de hidrólisis térmica ha sido recomendado para la descomposición de los polifosfatos (Goosen y Kloosterboer, 1978). Las muestras fueron tratadas con ácido sulfúrico 2.5 M y sometidas a un calentamiento constante a  $95 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Las pendientes obtenidas resultaron muy similares a la de ortofosfato.



La hidrólisis térmica también fue aplicada para soluciones de ADP, encontrándose que esa molécula es parcialmente descompuesta mediante calentamiento en medio ácido. Dicho resultado concuerda con lo reportado por Goosen y Kloosteboer (1978) quienes afirman que el ADP se comporta en parte como fósforo hidrolisables y en parte como ortofosfato.

Para la determinación de fósforo total se utilizó un reactor UV equipado con una lámpara de mercurio de gran potencia (625 vatios). Las muestra fueron previamente tratadas con ácido y luego de la exposición UV fueron analizadas por colorimetría. Después de 3 horas de exposición, las especies inorgánicas ( $K_4O_7P_2$  y  $Na_5O_{10}P_3$ ) fueron totalmente descompuestas, lo cual se deduce a partir de las pendientes obtenidas mediante regresión lineal de los datos experimentales. Estas pendientes también son muy similares a la obtenida para ortofosfato.

En conclusión, se puede afirmar que el método colorimétrico estándar mide únicamente ortofosfato cuando se usa directamente sin que las muestra hayan sido sometidas a pretratamiento alguno. Por otra parte, la hidrólisis térmica combinada con colorimetría es adecuada para la determinación de ortofosfatos y polifosfatos; una fracción (aprox. 35 %) de fósforo orgánico puede descomponerse mediante calentamiento en presencia de un ácido fuerte. Para las mediciones de fósforo total se debe utilizar radiación UV seguida de colorimetría.

Para evaluar la capacidad de adsorción del óxido de hierro para especies diferentes de ortofosfato se procedió a sumergir discos del adsorbente en soluciones de  $K_4O_7P_2$ ,  $Na_5O_{10}P_3$  y ADP conteniendo concentraciones de P entre 50 y 200  $\mu\text{g/l}$ . Tres muestras de 10 ml por cada especie fueron analizadas por colorimetría directamente antes y después de la adsorción. Después de 2 horas, los discos de óxido fueron sometidos a elución con ácido y la solución resultante fue analizada obteniéndose valores muy pequeños, casi no detectables.

Cuando las muestras fueron tratadas mediante hidrólisis térmica ( $K_4O_7P_2$ ) y UV (ADP), los resultados arrojaron entre 92 y 96 % de adsorción para pirofosfato (media = 94.1, desviación estándar = 1.76) y entre 96.5 % y 100 % para ADP (media = 98.5, desviación estándar = 1.73). Después de la elución, la recuperación de P fue de 98.5 % para pirofosfato y 97.66 % para ADP con desviaciones estándar de 17.07 y 4.67 respectivamente.

De acuerdo con estos resultados, el óxido de hierro puede ser utilizado como adsorbente para compuestos de fósforo inorgánicos y orgánicos. El método seguido para la recuperación de P adsorbido también resultó ser efectivo.

Hori y Susiyama (1992) han reportado recuperaciones del orden de 90-97 % para ortofosfato, 60-62 % para pirofosfato y 67-77 % para ADP luego de la adsorción en óxido de hierro seguida de extracción con solventes de hierro. El método propuesto en este trabajo es más sencillo y no requiere el manejo de químicos peligrosos.

Los coeficientes de difusión de pirofosfato de potasio, trifosfato de sodio y adenosin difosfato de sodio a través del gel fueron determinados experimentalmente midiendo la variación de la concentración de fósforo en el tiempo en ambos compartimientos de la celda de difusión.

La masa de fosfato difundida a través del gel desde el compartimiento A hacia B fue estimada a partir de la concentración medida en el compartimiento B mediante hidrólisis térmica más colorimetría en el caso de polifosfatos y mediante UV seguida de colorimetría para ADP; para el cálculo de los coeficientes de difusión se utilizó el procedimiento indicado Zhang y Davison., (1998).

Los resultados de la tabla 2 indican que todas las especies de fósforo evaluadas difunden a través del gel;  $H_3O_7P$  difunde ligeramente más rápido que las otras especies como era de esperarse debido a su menor peso molecular.

Al comparar estos valores con el coeficiente de difusión de  $H_2PO_4$  reportado por Zhang, *et. al.*, (1998), las especies polifosfatos y ADP difunden 40% más despacio que las especies ortofosfato. Sin embargo, se demostró que efectivamente estas especies difunden a través del gel y por lo tanto su concentración puede medirse mediante DGT.



Partiendo de que el método colorimétrico directo permite medir únicamente especies orto, la hidrólisis térmica seguida por colorimetría mide orto, poli y una fracción de fósforo orgánico y que UV acompañada de colorimetría representa la concentración de todas las especies en solución, se pudo determinar la concentración de las especies en estudio; los resultados se resumen en la tabla 3.

**Tabla 2: Coeficientes de difusión (D) y auto - difusión (D<sub>a</sub>) para especies inorgánicas y orgánicas (cm<sup>2</sup>/sx10<sup>-6</sup>).**

Especies	D <sub>s</sub> (cm <sup>2</sup> /sx10 <sup>-6</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /sx10 <sup>-6</sup> )
H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	5.04	2.97
H <sub>4</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>-</sup>	4.52	2.82
NaADP <sup>-</sup>	4.54	2.84

**Tabla 3: Concentraciones (µg/l de P) de diferentes especies de fósforo determinadas por dos métodos.**

Especies	DGT	Inmersión
Ortofosfato	140.98	139.67
Polifosfato	115.22	100.45
FósforoOrgánico	93.01	40.38

La capacidad de DGT para mediciones *in situ* de diferentes especies de fósforo en aguas naturales se investigó mediante prueba de campo realizada el 30 de julio de 1998 en el Lago Carte, Lancaster, Reino Unido. Las unidades de DGT fueron sumergidas 20 cm por debajo de la superficie del lago por un periodo de 7 horas.

Un total de seis muestras de agua fueron tomadas y analizadas en el laboratorio 24 horas antes; tres muestras se analizaron inmediatamente luego de filtración y las restantes tres se acidificaron y analizaron al día siguiente. No se encontró una diferencia significativa para las concentraciones de ortofosfato medidas en ambos casos; la concentración media de ortofosfato fue de  $175 \pm 1.59$  µg/l siendo este valor 50% mayor que el reportado por Zhang *et. al.*, (1998).

Las concentraciones de ortofosfatos medidas con y sin adsorbente fueron 178.33 y 175 µg/l respectivamente. Las diferencia entre ambos valores puede ser atribuida a errores experimentales; estos resultados concuerdan con los reportados por Dils y Heathwaite (1998) cuando utilizaron tiras de papel impregnados con óxido de hierro para determinar concentraciones de ortofosfatos en muestras de agua de lluvia.

En relación con las concentraciones determinadas mediante colorimetría directa e hidrólisis térmica seguida de colorimetría, no se encontró una diferencia significativa ( $p > 0.05$ ) entre los valores reportados para las muestras con y sin adsorbente. Por tal razón asumimos que la concentración de polifosfatos en el lago era muy pequeña y podía despreciarse.

La concentración de especies orgánicas fue obtenida mediante diferencia entre las concentraciones medidas mediante UV y colorimetría directa obteniéndose una distribución de especies de 15.5% para compuestos orgánicos y 84.5 % para ortofosfatos.

Los resultados obtenidos para las muestras de DGT se presentan en la tabla 4, observándose diferencias entre las concentraciones correspondientes a las fracciones totales y orgánicas estimadas a partir de unidades con diferentes espesores de gel. Aparentemente, el espesor de la capa difusiva ( $\delta$ ) no es el mismo para todas las unidades de DGT utilizadas en la experiencia.

**Tabla 4: Concentraciones (  $\mu\text{g/l}$  de P) de diferentes especies de fósforo determinadas mediante DGT.**

Especie	Concentración, $\mu\text{g/l}$	
	0.8 mm	0.4 mm
Ortofosfato	162.77	162.77
Fósforo Orgánico	60.39	38.91
Total	223.16	201.68

A partir de estas concentraciones, se determinó una distribución de 76.8 % para especies ortofosfato y 23.2 % para especies orgánicas, indicando nuevamente una buena concordancia con los valores obtenidos para las muestras de agua analizadas en el laboratorio.

Debido a que estos son los primeros valores de especiación de fósforo reportados en el Lago Carte, no podemos obtener conclusiones definitivas en relación a la distribución de las especies de fósforo presentes. Sin embargo, si comparamos los altos niveles de ortofosfatos obtenidos (162-178  $\mu\text{g/l}$ ) con los valores típicos para aguas naturales (0-100  $\mu\text{g/l}$ ), podemos concluir que existe una fuente externa de fósforo en este lago, probablemente debido a la escorrentía de las áreas agrícolas y suburbanas circundantes.

Otras fuentes podrían también contribuir con la cantidad total de fósforo disuelto en este lago y éstas pueden variar en el tiempo y en el espacio, por lo que se necesita más investigación en este campo para identificar dichas fuentes.

## CONCLUSIONES

Con base al trabajo realizado se concluye que:

El método colorimétrico estándar mide únicamente ortofosfato cuando se usa directamente sin que las muestras hayan sido sometidas a pretratamiento alguno.

La hidrólisis térmica combinada con colorimetría es adecuada para la determinación de ortofosfatos y polifosfatos; una fracción (aprox. 35%) de fósforo orgánico puede descomponerse mediante calentamiento en presencia de un ácido fuerte.

Para las mediciones de fósforo total se debe utilizar radiación UV seguida de colorimetría

En relación con la técnica de DGT, ésta puede utilizarse para mediciones de especiación de fósforo en aguas naturales; la precisión y exactitud de los resultados dependerá de la técnica analítica utilizada.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARMSTRONG F A J, WILLIAMS P, STRICLAND J. Photo-oxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation: analytical and other applications. *Nature*, 211:481-483. 1966.
2. DAVISON W, ZHANG H. *In situ* measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367: 546-548. 1994.
3. DILS R.M , HEATHWAITE A. Development of an iron oxide-impregnated paper strip technique for the determination of bioavailable phosphorus in runoff. *Water Research*. 32, 5:1429-1436. 1998.
4. GOOSEN J T H, KLOOSTERBOER J.. Determination of phosphates in natural and waste waters after photochemical decomposition and acid hydrolysis of organic phosphorus compounds. *Analytical chemistry*, 50, 6:717-711. 1978.
5. HENRIKSEN, A.. Determination of total nitrogen, phosphorus and iron in fresh water by photo-oxidation with ultraviolet radiation. *Analyst*, 95:601-608. 1970.
6. HOLTAN H, KAMP-NIELSEN L, STUANES A. Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. *Hydrobiologia*, 170:19-34. 1988



7. HORI T, SUSIYAMA M.. Use of hydrous iron (III) oxide in a concentration step for the determination of trace amounts of organophosphorus compounds in aqueous solutions. *Analyst*, 117:893-89. 1992.
8. LEAN, D R S.. Movements of phosphorus between its biologically important forms in lake water. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 30:1525-1536. 1973
9. LI Y, GREGORY S. Diffusion of ions in sea water and in deep sea sediment. *Geochimica et cosmochimica acta*, 38:703-714. 1974.
10. MURPHY J, RILEY J. A modified single-solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical chimica acta.*, 27:31-36. 1962.
11. ROBARDS K, MCKELVIE I, BENSON R, WORSFOLD P, BLUNDELL N, CASEY H. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. *Analytical chimica acta*, 287:147-190. 1994.
12. ZHANG H, DAVISON W, GAGI R., KOBAYASHI T. *In situ* measurements oh phosphate in natural waters using DGT. *Analytica chimica acta*, 370:29-38. 1998.
13. ZHANG H, DAVISON W.. Diffusional characteristics of hydrogels in DGT and DET techniques . Submitted to *Analytical chemistry*. 1998