



## Determinación de fosfatos en fertilizantes mediante espectroscopia en el infrarrojo medio por transformadas de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada

Arlenis Quintero\*, Carlos Ayala, Máximo Gallignani, Cristhian Quiroz, María Brunetto, Yelitza Delgado

Laboratorio de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, República Bolivariana de Venezuela. PO 440, Mérida, 5101-A

(\*) [arlenisquintero@gmail.com](mailto:arlenisquintero@gmail.com)

Recibido: 20/04/2015

Revisado: 16/08/2015

Aceptado: 29/08/2016

### Resumen

En el presente trabajo se evalúa la potencialidad real que presenta la espectroscopia FTIR (en el IR medio), con medidas de reflectancia total atenuada en medio acuoso, para la determinación de fosfatos en productos de uso agrícola (fertilizantes NPK, con un contenido de  $P_2O_5$  que varía entre 7 y 55 % p/v). Para tal fin se desarrolla un método sencillo, directo y ecológico, en el cual la cuantificación del analito se lleva a cabo bajo la forma de  $HPO_4^{2-}$ , a pH 10, utilizando la banda IR centrada en  $1078,75\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados obtenidos son consistentes con criterios estadísticos.

**Palabras claves:** espectroscopia FTIR; fertilizantes; fosfatos; Reflectancia Total Atenuada

### Abstract

**Determination of phosphates in fertilizers by mid-infrared spectroscopy with Fourier transform in the Attenuated Total Reflectance mode.** The present work evaluates the real potential of FTIR spectroscopy (in the middle IR), measuring attenuated total reflectance in aqueous medium, for the determination of phosphate in products of agricultural use (NPK fertilizers with a  $P_2O_5$  content ranging between 7 and 55 % (w/v)). For this purpose a simple, direct and ecological method is developed in which the analyte quantification is carried out in the form of  $HPO_4^{2-}$ , at pH 10, using the IR band centered at  $1078.75\text{ cm}^{-1}$ . The results obtained are consistent with statistical criteria.

**Keywords:** FTIR spectroscopy; Fertilizers; Phosphates; Attenuated Total Reflectance

### Introducción

En todas las formas de vida, los fosfatos desempeñan un papel esencial en los procesos de transferencia de energía, como el metabolismo, la fotosíntesis, la función nerviosa y la acción muscular. En los ecosistemas acuáticos, son nutrientes esenciales para la fotosíntesis, pero las concentraciones excesivas con frecuencia debido a la contaminación del agua por factores como la escorrentía de fertilizantes y detergentes basados en fosfatos fomenta la eutrofización. Es por ello que el monitoreo de los niveles de fósforo en este tipo de productos hace que el diseño de nuevas propuestas metodológicas siga teniendo vigencia y representa una línea de investigación importante, atractiva y válida para los investigadores.

En la literatura se encuentran descritos una gran variedad de métodos para su determinación en diversas matrices, las que utilizan sistemas cromatográficos, técnicas electroquímicas, técnicas espectroscópicas atómicas y moleculares. Todos presentan ventajas, desventajas y limitaciones; y muchos de ellos han sido reseñados y discutidos en artículos de actualización y revisión muy completos sobre el tema<sup>1-4</sup>. Sin

embargo, en la actualidad los métodos más utilizados son espectrofotométricos y se basan en la reacción del ión ortofosfato con el molibdato de amonio, en medio ácido, para generar el heteropoliácido 12-molibdofosfórico, con diversas variantes<sup>5</sup>. Es importante destacar que la mayoría de los métodos a los que se ha hecho mención, están diseñados para el análisis de trazas. Por lo tanto, su uso no es el más adecuado en muestras con elevados contenidos del analito, debido a la excesiva dilución a la que debe ser sometida la muestra. Sobre la base de estas premisas, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) puede proporcionar una alternativa interesante para el análisis de fosfatos. Se trata de una técnica espectroscópica poderosa y versátil, que ofrece cierto grado de selectividad y especificidad. Adicionalmente, proporciona abundante información espectral, incluso en medios acuosos. Por ello, se ha convertido en una herramienta muy útil para el análisis de innumerables sustancias en muestras complejas, sin el requerimiento de tratamientos previos, que suelen ser lentos, complejos y tediosos.

El principal objetivo del presente trabajo es evaluar la potencialidad real que ofrece la espectroscopia FTIR en la modalidad de reflectancia total atenuada (ATR), para el análisis directo de fosfatos (en medio acuoso) en muestras reales. En esta vía, se desarrolla una aplicación simple y directa para su determinación en productos de uso agrícola: fertilizantes de tipo NPK.

## Metodología

### Equipo:

Espectrofotómetro de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier Perkin Elmer, Modelo Spectrum 400, con fuentes de radiación para trabajar en las regiones espectrales del MIR y del NIR; dos detectores; MCT-MIR y TGS-NIR, dos divisores ópticos intercambiables (*beam splitter*), uno para cada región (KBr-MIR y CaF<sub>2</sub>-NIR). El instrumento en su totalidad se controla a través del Software Spectrum v.6.3. Adicionalmente, se dispone de un accesorio ATR Universal de una reflexión de diamante sobre KRS-5 para un intervalo neto de trabajo comprendido entre 7800 a 220 cm<sup>-1</sup>.

### Reactivos, estándares y muestras:

Los reactivos empleados en la metodología son de grado analítico. Se utilizaron: fosfato dibásico de sodio (99,75 % de pureza, J. T. Baker, Xalostoc, México), ácido carbónico (99,7 % de pureza; Riedel-de Haën, Alemania) y carbonato de sodio anhidro (99,9 % de pureza; Laboratorio AnalaR, Inglaterra). En la preparación de todos los patrones y estándares se usó agua de alta pureza, suministrada por un sistema Milli Q TOC (Millipore, Concord Rd, USA).

La solución madre de 50 mg/ml de HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se obtuvo disolviendo la cantidad adecuada de fosfato dibásico de sodio en una solución reguladora de NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,2 M (pH = 10). La preparación de los estándares individuales se realizó con diluciones adecuadas de esta solución en el mismo medio. Los estándares y muestras, conservados bajo refrigeración, son estables hasta un periodo de 8 días.

Por su parte, las muestras de fertilizantes fueron adquiridas en casas comerciales de productos agrícolas, ubicadas en el estado Mérida, de la República Bolivariana de Venezuela. Se analizaron fertilizantes sólidos y líquidos tipo NPK (Nitrógeno -Fósforo - Potasio), cuyo contenido de fósforo se declara como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y oscila entre 7 % y 55 % (p/v). Para la preparación de las soluciones de las muestras sólidas se pesa la cantidad necesaria del sólido, se disuelve en la solución reguladora NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,2 M y se afora con el mismo medio de disolución. En el caso de las muestras líquidas, las soluciones correspondientes se prepararon por simple dilución de cada muestra en el mismo medio para obtener concentraciones aproximadas de 3 mg/ml.

### Procedimiento:

El análisis se realiza en dos etapas, a saber: i) establecimiento de la señal de fondo (*background*) para ello se utiliza la

solución amortiguadora, ii) medida de los estándares y muestras. Las condiciones establecidas para la adquisición de los espectros FTIR-ATR son 15 barridos (*scans*) adquiridos a una resolución de 8 cm<sup>-1</sup>. El método consiste en colocar una pequeña gota (estándares/muestras) sobre el cristal empotrado en el disco de acero inoxidable, la adquisición del espectro IR y posterior tratamiento de los datos espectrales.

### Método de referencia:

Para la validación del método propuesto, fue empleado como método de referencia el método oficial para la determinación de fósforo total en fertilizantes, de la *Official Methods of Analysis* (AOAC)<sup>5</sup>, el cual se basa en la reacción del ión ortofosfato con el molibdato de amonio, en medio ácido; para generar el hetero-poliácido 12-molibdofosfórico. Este complejo azul, presenta absorción en la región del UV visible a una longitud de onda de 839 nm, la cual es proporcional a la concentración de fósforo presente en las soluciones.

## Resultados

### Consideraciones generales del sistema bajo estudio

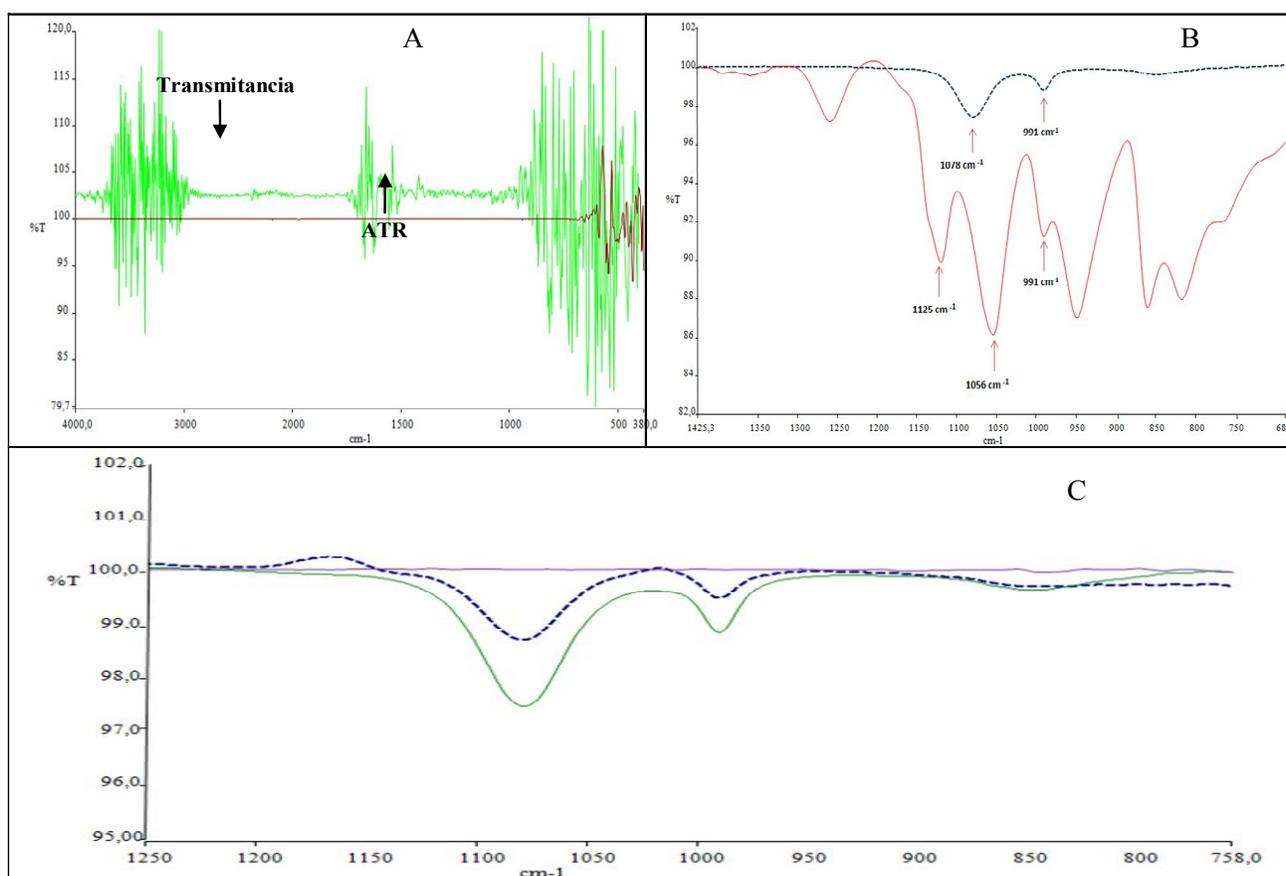
El H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(ac) es un ácido triprótico y, en medios acuosos; la proporción de las distintas formas químicas posibles en la disolución (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(ac), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>(ac), HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(ac) y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(ac)) depende de manera crítica del pH del medio<sup>6</sup>.

La selección del solvente adecuado para la metodología planteada se enfoca en el hecho de que el pH en las muestras líquidas estudiadas oscila entre 6,36 y 6,58 unidades, esto indica claramente que en estas disoluciones, está presente una mezcla de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>(ac) y HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(ac). Para abordar la cuantificación del analito, de la forma convencional, es necesario establecer condiciones que aseguren la presencia de una forma única del fosfato<sup>6</sup>. En el presente estudio, fue posible analizar la especie ortofosfato HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(ac), manteniendo el pH en 10, con un buffer NaHCO<sub>3</sub> / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,2 M, el cual fue seleccionado por experiencias previas en el laboratorio. Una vez seleccionado el medio de dilución adecuado para efectuar el análisis se realizó la caracterización espectral del sistema propuesto. Primeramente, se procedió a estudiar el comportamiento espectral del medio en la región de trabajo. En la figura 1A, se muestran los espectros adquiridos para la solución amortiguadora de carbonato utilizada como blanco, en las modalidades de transmitancia y de reflectancia total atenuada en el infrarrojo medio. En la misma se observa que mediante el uso de ATR se obtienen blancos más limpios en la región espectral de interés; donde aparecen las bandas características de la forma del ortofosfato estudiado (ver figura 1B). En esta figura se muestra (línea continua) el espectro IR del reactivo fosfato dibásico de sodio en fase sólida donde se encuentra un conjunto de bandas centradas en 1270, 1125, 1056, 950, 865 y 820 cm<sup>-1</sup> y el espectro FTIR-ATR correspondiente a una solución estándar del analito en el medio de disolución (línea punteada), donde solo aparecen

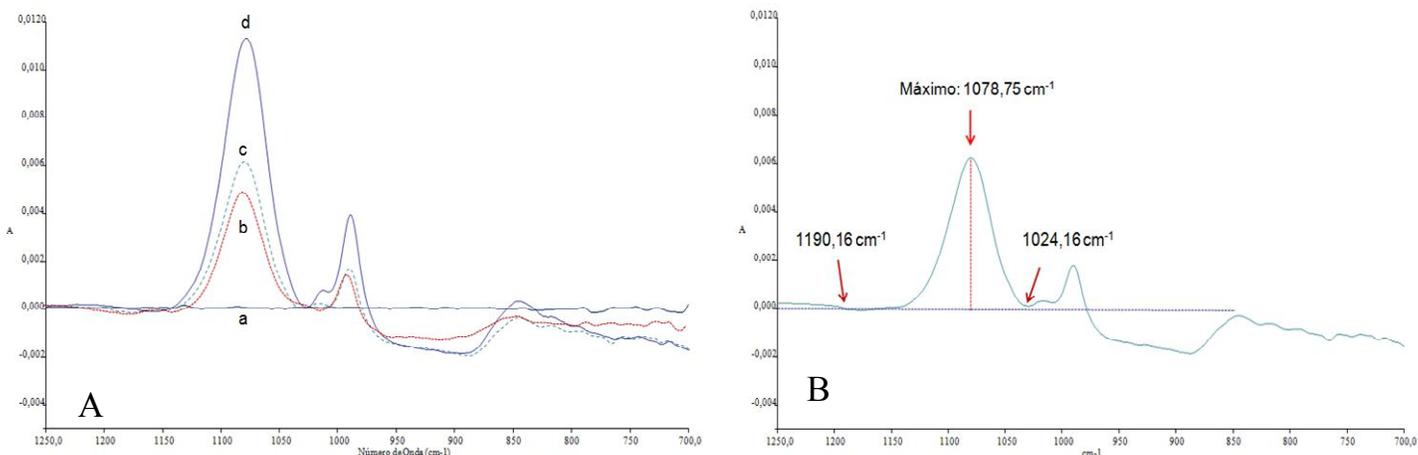
dos bandas características para el ortofosfato  $\text{HPO}_4^{2-}$ , localizadas en  $1078\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  (P=O)) y  $991\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  (P-O)). Como se puede observar hay variación significativa entre los espectros obtenidos: primero, la aparición de la banda centrada en  $1078\text{ cm}^{-1}$ ; segundo, en fase acuosa solo se mantiene una de las bandas ( $991\text{ cm}^{-1}$ ), la cual es de mediana intensidad, correspondiente a la vibración de estiramiento P=O, que en fase sólida no se visualizaba claramente, solo se observa como un pequeño hombro de la banda de  $950\text{ cm}^{-1}$ ; estos cambios, pueden deberse a posibles interacciones entre el medio de disolución y la especie iónica. Igualmente es importante indicar que en la modalidad de reflectancia pueden ocurrir desplazamientos que pueden estar relacionados a distorsiones que ocurren cerca de las bandas de absorción intensas cuando el índice de refracción de la muestra cambia algunas veces con rapidez. Asimismo, la orientación de la muestra en los cristales utilizados en ATR también puede influir en las formas de las bandas y en las intensidades relativas de las mismas. Finalmente, en la figura 1C, se presentan los espectros FTIR-ATR a partir de una solución estándar de  $\text{HPO}_4^{2-}$  con una concentración de  $3\text{ mg/ml}$ , en la cual se emplearon como medios de disolución; agua (línea punteada) y buffer carbonato a pH 10 (línea

continua). En ambos espectros se observan las bandas características de la especie en estudio, las cuales no se ven afectadas por el medio y, en consecuencia, proporcionan información real del comportamiento del analito. Además, en el espectro correspondiente al estándar disuelto en agua, se observa un hombro ubicado a  $1180\text{ cm}^{-1}$ , el cual no aparece en el espectro de la solución preparada en el buffer, lo cual también soporta la elección del mismo como medio de disolución para el método analítico propuesto.

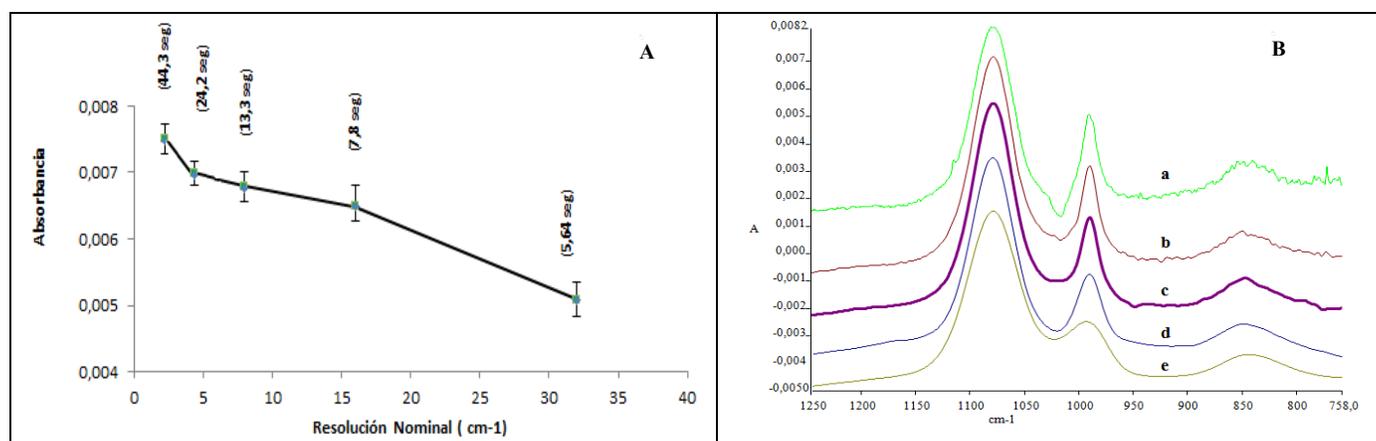
Adicionalmente, se realizaron pruebas preliminares para el estudio de factibilidad del sistema propuesto; para ello se obtuvieron los espectros IR a partir de una solución estándar de concentración de  $3\text{ mg/ml}$  de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , una solución de la muestra (fertilizantes) y una muestra fortalecida con una concentración aproximada de  $3\text{ mg/ml}$  de ortofosfato, en el intervalo espectral  $1250 - 750\text{ cm}^{-1}$  (ver figura 2A). En los mismos se observa un comportamiento similar en las bandas características del analito en estudio, un crecimiento centrado y sin ninguna deformación de las mismas, lo que indica la viabilidad del análisis propuesto. Con respecto a la cuantificación del analito, se consideraron las dos bandas mencionadas para el ortofosfato en medio acuoso (buffer seleccionado).



**Fig. 1:** Espectros FTIR obtenidos a partir de: (A) solución buffer  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,2\text{ M}$  en las modalidades de transmitancia (paso óptico:  $0,025\text{ mm}$ ; resolución:  $2\text{ cm}^{-1}$ ; celda:  $\text{SeZn}$ ) y de reflectancia total atenuada en el infrarrojo medio (resolución:  $2\text{ cm}^{-1}$ ). (B) solución estándar de  $\text{HPO}_4^{2-}$  disuelta en buffer carbonato pH 10 (línea punteada) y del patrón de fosfato dibásico de sodio en estado sólido (línea continua) modalidad ATR (C) solución estándar de concentración de  $3\text{ mg/ml}$   $\text{HPO}_4^{2-}$  disuelta en agua (línea punteada) y de la misma en buffer carbonato pH 10 (línea continua).



**Fig. 2:** (A) Espectros obtenidos en el sistema propuesto a partir de: (a) blanco, (b) estándar acuoso de ácido ortofosfórico ( $[\text{HPO}_4^{2-}] = 3 \text{ mg/ml}$ ), (c) muestra acuosa de fertilizantes, (d) la misma muestra fortalecida con una concentración de  $3 \text{ mg/ml}$  de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . (B) Criterio de medida aplicado en la metodología planteada.



**Fig. 3:** A) Estudio del efecto de la resolución nominal sobre la señal analítica. B) Espectros obtenidos para la solución ( $[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}] = 3 \text{ mg/ml}$ ), donde: a)  $2 \text{ cm}^{-1}$ ; b)  $4 \text{ cm}^{-1}$ ; c)  $8 \text{ cm}^{-1}$ ; d)  $16 \text{ cm}^{-1}$  y e)  $32 \text{ cm}^{-1}$

La banda correspondiente a la vibración del enlace P-O presentó pequeños desplazamientos en las muestras estudiadas dificultando la cuantificación, por lo tanto; fue descartada. No obstante, la banda correspondiente al estiramiento P=O, no presenta alteraciones en estándares ni en muestras (incluyendo las muestras fortificadas), por ello fue seleccionada para la cuantificación del  $\text{HPO}_4^{2-}$  (ver figura 2B), cuyo criterio de medida utilizado correspondió al máximo de absorción ubicado en  $1078,75 \text{ cm}^{-1}$ , corregido mediante línea de base establecida entre  $1190,16$ – $1024,16 \text{ cm}^{-1}$ .

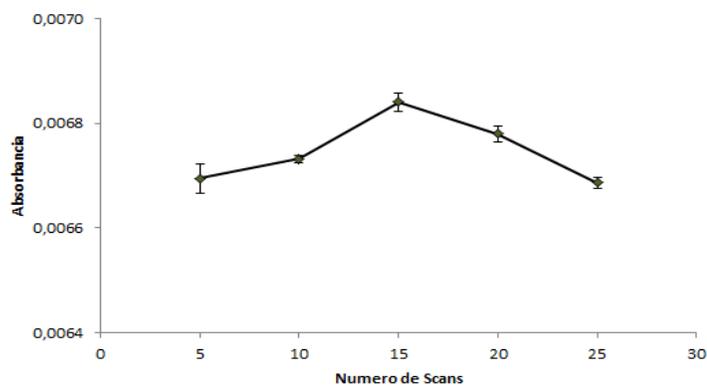
#### Estudio de los parámetros espectroscópicos:

La metodología desarrollada requirió la obtención de las condiciones adecuadas para llevar a cabo el análisis propuesto, considerando que la muestra utilizada no es sometida a ningún tratamiento previo para ser analizada. Entonces, solo se estudió la influencia que tienen sobre la señal analítica algunos parámetros inherentes a la espectroscopia FTIR, como son la resolución nominal y la acumulación de espectros (número de *scans*), a través del método univariado. En

este estudio se utilizó una solución estándar del orto-fosfato de concentración aproximada  $3 \text{ mg/ml}$ .

**Resolución nominal:** la variación de este parámetro se evaluó en un intervalo comprendido entre  $2$  hasta  $32 \text{ cm}^{-1}$ . En la figura 3A, se observa que a medida que se incrementa el valor numérico de resolución disminuye la sensibilidad y el tiempo de adquisición del espectro. Además, es importante indicar que para el valor de  $R = 2 \text{ cm}^{-1}$ , se obtiene una mayor sensibilidad. No obstante, el espectro correspondiente a este valor presenta cierto ruido que no permite establecer con claridad el máximo de absorción (ver figura 3B). En virtud de esto y estableciendo un compromiso entre sensibilidad, forma de la banda y el tiempo de adquisición del espectro se seleccionó como resolución nominal  $8 \text{ cm}^{-1}$ , obteniéndose espectros más definidos en un tiempo adecuado de adquisición del mismo.

**Selección del número de espectros acumulados (*scans*):** la acumulación de espectros en la instrumentación por transformada de Fourier se traduce en una mejora considerable de la relación señal-ruido. En la figura 4 se observa un incremen-



**Fig. 4:** Estudio del efecto del número de barridos sobre la señal analítica.

to de la señal analítica hasta obtener un máximo para un valor de 15 espectros acumulados y para valores superiores una ligera supresión de la señal. No obstante, hay que tener presente que lo que aquí sucede es una disminución del ruido con la acumulación de espectros, que permite una mejor cuantificación. Considerando los resultados obtenidos se seleccionó el valor máximo como adecuado para el análisis propuesto.

#### Características analíticas.

Bajo las condiciones de trabajo seleccionadas, la señal analítica mostró linealidad con la concentración, hasta un valor de 6 mg/ml. La tabla 1, resume las figuras de mérito más relevantes que proporcionan la banda analítica seleccionada para la cuantificación del fosfato monobásico. Las medidas de precisión se establecieron en base a la repetibilidad de las medidas en una misma sesión de trabajo. Inicialmente se midieron cinco réplicas de una solución estándar y de la muestra T<sub>1</sub>, ambos de concentración aproximada a 3 mg/ml del ortofosfato.

**Tabla 1:** Figuras de mérito

Parámetro	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub> - Banda de 1078 cm <sup>-1</sup>
Linealidad	Hasta 6 mg (HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) ml <sup>-1</sup>
Intervalo dinámico	0,15 – 6 mg ml <sup>-1</sup>
Intervalo de trabajo	0,5 – 6 mg ml <sup>-1</sup>
Ecuación de la recta	A(1078 cm <sup>-1</sup> )= 0,00028 (± 0,000013) + 0,0016 (± 0,000003)[HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
r	0,9988 (7 estándares)
LD (3 σ)	0,15 mg ml <sup>-1</sup>
LC(10σ)	0,5 mg ml <sup>-1</sup>
Precisión	[HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mg ml <sup>-1</sup> (n) CV (%)
Repetibilidad	3 5 0,3
Reproducibilidad	3 5 0,7
Frecuencia de análisis	60 muestras / hora

Los resultados obtenidos fueron expresados como coeficientes de variación fueron de 0,32 % y 0,37 %, respectivamente. En segunda instancia, se estimó la precisión entre días del método, repitiendo la experiencia anterior en tres sesiones de trabajo sucesivas e independientes, obteniéndose desviaciones para estándares de 0,66 % y muestras 1,2 %. Los resultados obtenidos muestran una excelente reproducibilidad, que es indicativa de la robustez del sistema de análisis propuesto.

#### Estudio de interferencias

Con el objeto de verificar los efectos de la matriz, se realizaron curvas de adición de estándar (CAE) en las muestras, en la modalidad clásica: volumen de muestra (V<sub>M</sub>) constante, volumen de estándar (V<sub>S</sub>) variable y volumen final (V<sub>F</sub>) constante. En todas las curvas se adicionaron cantidades conocidas de fosfato (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en el rango de 0 a 6 mg/ml, diluyendo en todos los casos a un volumen de 25 ml y fijando las cantidades de muestra añadida entre 0,1 - 0,6 ml para las muestras líquidas y 0,2 g para las muestras sólidas. La tabla 2 resume las ecuaciones de las distintas CAE para las muestras obtenidas bajo las condiciones del método. La comparación, bajo criterios estadísticos (ver tabla 3, estadísticos Fisher y t de student<sup>7</sup>), de las pendientes de las curvas de calibración sencilla y de adición de estándar para cada muestra indica (con una certeza del 95 %), que las pendientes de las curvas de adición de estándar de las muestras no presentan diferencias significativas con relación a la curva de calibrado simple. Por lo tanto, es posible indicar que no existen interferencias físicas ni químicas por parte de la matriz en el análisis.

**Tabla 2:** Curvas de adición de estándar (CAE) para las muestras analizadas.

Muestra	Ecuación (CAE) (R <sub>x</sub> = a <sub>0</sub> (±Δa <sub>0</sub> ) + k (±Δk)·[HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ])	r (7 puntos)
T <sub>1</sub>	A(1078 cm <sup>-1</sup> ) = 0,0051 (± 0,0001) + 0,0015 (± 0,00005) [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	0,9924
T <sub>2</sub>	A(1078 cm <sup>-1</sup> ) = 0,0014 (± 0,0003) + 0,0017 (± 0,00007) [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	0,9965
T <sub>3</sub>	A(1078 cm <sup>-1</sup> ) = 0,0062 (± 0,0002) + 0,0017 (± 0,00005) [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	0,9983
T <sub>4</sub>	A(1078 cm <sup>-1</sup> ) = 0,0061 (± 0,00008) + 0,0017 (± 0,00002) [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	0,9979
T <sub>5</sub>	A(1078 cm <sup>-1</sup> ) = 0,0050 (± 0,0004) + 0,0017 (± 0,0001) [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	0,9954
Referencia	Ecuación (CCS) (R <sub>x</sub> = a <sub>0</sub> (±Δa <sub>0</sub> ) + k (±Δk)·[P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ])	r (7 puntos)
CCS	A(1078 cm <sup>-1</sup> )= 0,00028 (± 0,00013) + 0,0016 (± 0,00003) [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	0,9988

### Estudios de recuperación

Con el fin de evaluar la exactitud preliminar del método, se realizaron estudios de recuperación, utilizando para este fin la serie de muestras enriquecidas preparadas para las curvas de adición de estándar. Los resultados obtenidos oscilaron entre 96 – 103 %, arrojando en todos los casos una recuperación cuantitativa, lo que indica que el método desarrollado, en principio, aporta la exactitud adecuada para el análisis propuesto.

**Tabla 3:** Pruebas estadísticas Fisher y *t* de student.

Muestra	f (calculado)	f (tabulado)	t (calculado)	T (tabulado), n=11
T <sub>1</sub>	1,07	5,988	0,046	1,796
T <sub>2</sub>	1,22	5,988	0,033	1,796
T <sub>3</sub>	1,23	5,988	0,040	1,796
T <sub>4</sub>	1,07	5,988	1,032	1,796
T <sub>5</sub>	1,20	5,988	0,022	1,796

### Análisis de muestras reales:

Se analizaron cinco muestras de fertilizantes sólidos y líquidos NPK de diferentes marcas que se comercializan en el país. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. En la misma se puede observar concordancia entre los valores arrojados por el método propuesto (curva de calibración - curva de adición estándar) y el método de referencia<sup>5</sup>. Comportamiento similar se evidencia, al comparar éstos con los reportados por el fabricante, con excepción de la muestra T<sub>1</sub>, que se encuentra por encima del valor real. Esto se refleja en las concentraciones obtenidas a partir del método de referencia y la propuesta metodológica, lo cual corrobora la exactitud que presenta la metodología desarrollada, así como la confiabilidad de la misma.

**Tabla 4:** Análisis de muestras reales. Contenido de fosfatos (% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en las muestras ± CV (%)

Muestra	Valor declarado	Referencia (UV)	FA-FTIR (1078 cm <sup>-1</sup> )	
			CCS	CAE
T <sub>1(0)</sub>	25	38,3 ± 0,9	36,7 ± 0,3	39,2 ± 0,4
T <sub>2(0)</sub>	16	13,8 ± 1,2	13,2 ± 0,4	14,1 ± 0,3
T <sub>3(0)</sub>	7,5	6,2 ± 1,5	6,9 ± 0,5	6,7 ± 0,7
T <sub>4(s)</sub>	55	51,2 ± 0,8	50,6 ± 0,3	52,6 ± ,3
T <sub>5(s)</sub>	20	20,3 ± 1,8	20,7 ± 0,3	19,7 ± 0,4

### Conclusiones

El presente trabajo establece con claridad la vigencia y validez que ofrece la espectroscopia FTIR (en el MIR), como un detector apropiado y selectivo, para abordar la cuantificación de fosfatos en medios acuosos. El método propuesto es rápido, de muy bajo costo y accesible a cualquier laboratorio

de análisis. Así mismo, el trabajo directo en medios acuosos evita el uso de disolventes orgánicos, que suelen ser costosos y tóxicos, direccionando la metodología hacia la química verde. La única exigencia que impone el método propuesto es realizar el análisis en un medio con pH controlado.

Por su parte, los estudios realizados denotan marcadores analíticos de calidad en cuanto a sensibilidad, límite de detección, precisión y exactitud. Adicionalmente, es importante indicar que una de las ventajas que propone el método desarrollado, en comparación con los métodos de referencia para la determinación de fosfatos en fertilizantes de tipo NPK, se relacionan a la frecuencia de análisis, que es muy favorable frente a estos métodos. Por otro lado, el método propuesto, FTIR-ATR, permite realizar la detección y cuantificación de manera directa, sin el requerimiento de etapas previas (de extracción y separación) ni de reacciones de derivatización.

### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico Tecnológico y de las Artes de la Universidad de Los Andes (CDCHTA-ULA). De igual forma, se le agradece al Fondo Nacional de Ciencia, Innovación y Tecnología (FONACIT) por el apoyo brindado a través de sus respectivos programas.

### Referencias

1. J Kruse, M Abraham, W Amelag, C Baum, R Bol, O Kühn, HLewnadoski, J Niederberger, Y Oelmann, C Rüger, J Santrer, M Siebers, N Siebers, M Sphn, J Vestregen, A Vogts, P Leinweber. Innovative methods in soil phosphorus research: A review. **J. Plant Nutr. Soil Sci.**, **178**, 43-88 (2015).
2. M Khanmohammadi, A Ashori, K Kargosha, A Bagheri Garmarudi. Simultaneous Determination of Sodium Tripolyphosphate, Sodium Sulfate and Linear Alkylbenzenesulfonate in Washing Powder by Attenuated Total Reflectance: Fourier Transform Infrared Spectrometry. **J. Surfactants and Detergents**, **10(2)**, 81-86 (2007).
3. S Armenta, M de la Guardia. Vibrational spectroscopy in soil and sediment analysis. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, **2**, 43-52 (2014).
4. JM Estela, V Cerdà. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview. **Talanta**, **66(2)**, 307-331 (2005).
5. Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Official Methods of Analysis, 14th Edn., pp. 8-34 Arlington, VA (1984).
6. R Vonach, B Lendl, R Kellner. Modulation of the pH in the determination of Phosphate with Flow Injection and Fourier Transform Detection. **The Analyst**, **122**, 6, 525-530 (1997).
7. JC Miller, JN Miller. Estadística para química analítica (4ta. Ed.). Pearson Educación, S.A. Madrid-España (2002).