



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ELECTRODO SELECTIVO PARA FLUORUROS.

TRABAJO ESCRITO (VIA EDUCACION CONTINUA) QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGICA PRESENTA: MARIA DE LOURDES SALGADO YEPEZ

TESIS CON FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profa. REBECA UGALDE V.
VOCAL: Profra. CAROLINA MUÑOZ.
SECRETARIO: Prof. JOSE DE JESUS GARCIA V.
1er. SUPLENTE: Profra. NORMA GONZALEZ M.
2do. SUPLENTE: Prof. VICTOR UGALDE



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química, UNAM.

ASESOR: _____

M. en C. José de Jesús García Valdés

SUSTENTANTE: _____

María de Lourdes Salgado Yépez

ELECTRODO SELECTIVO PARA FLUORUROS.

ELECTRODO SELECTIVO PARA FLUORUROS.

CONTENIDO.

CAPITULO I INTRODUCCION.

CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE POTENCIOMETRIA.

	pagina
Clasificación.....	5
Metodos electroquímicos. Clasificación:	
Con corriente cero.....	7
Con corriente neta.....	8
Electrodos de referencia.....	8
Electrodos indicadores.....	9
Electrodos de primer tipo.....	9
Electrodos de segundo tipo.....	9
Electrodos redox.....	10
Electrodos de membrana.....	10
Ventajas.....	11

CAPITULO III ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

PAGINA

Clasificación.....	14
Electrodos cristalinos:	
Electrodo de membrana de vidrio.....	15
Electrodos homogéneos de membrana sólida.....	16
Electrodos heterogéneos de membrana sólida.....	17
Intercambiadores iónicos con soporte poroso y no poroso.....	18
Acarreadores neutrales.....	19
Sensores de gases.....	20
Biosensores.....	21

CAPITULO IV ELECTRODO SELECTIVO PARA FLUORUROS.

Generalidades.....	29
Formulación básica.....	32
Método de análisis	
Preparación de la curva estándar.....	33
Preparación de la muestra.....	34
Calibración del analizador de iones.....	34
Determinación de la muestra.....	35

ANALISIS DE LA METODOLOGIA

	PAGINA
Interferencia de iones metálicos.....	36
Interferencia del pH ácido en la membrana.....	36
Efecto del pH alcalino en la membrana.....	37
Interferencia del ión H^+ en la concentración de fluoruro.....	42
Enmascaramiento de iones metálicos interferentes.....	44
Capacidad amortiguadora.....	48

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

INTRODUCCION.

CAPITULO I

INTRODUCCION.

Actualmente existen en el país, un gran número de empresas transnacionales; representadas por filiales o sucursales. Estas empresas dependen, por lo general, tecnológica y económicamente de la casa Matriz. Tecnológicamente, porque en ella recae directamente la responsabilidad del desarrollo de nuevos productos, y sobre todo, la investigación de nuevas tecnologías analíticas. En el aspecto económico, es bien sabido, que el capital o la mayoría de éste, es de procedencia extranjera.

Cuando se ha desarrollado una nueva técnica analítica, sólo se transmite la información a la sucursal; en espera de su implementación sin modificación

alguna. Las empresas filiales en México, con frecuencia presentan grandes deficiencias, en cuanto a recursos tecnológicos y están muy limitados en el aspecto económico. Surge entonces la necesidad de investigar y desarrollar métodos analíticos alternos, dentro de las posibilidades económicas de las empresas. Tal fué el caso de una empresa mexicana cuya casa Matriz se encuentra en el extranjero (E:U) . La cual tuvo que iniciar la fabricación de un nuevo producto para el que se desarrolló un método analítico adecuado para cuantificar el compuesto activo.

El producto en cuestión , un enjuague bucal que contiene fluoruro de sodio como ingrediente activo. la casa Matriz propuso un método cromatográfico para su cuantificación.. Puesto que la empresa mexicana no dispone de equipo adecuado y la adquisición del mismo esta fuera de presupuesto, Se tuvo que investigar un método alterno adecuado a sus recursos. El método a obtener debería ser más económico y tan confiable como el propuesto por la casa Matriz.

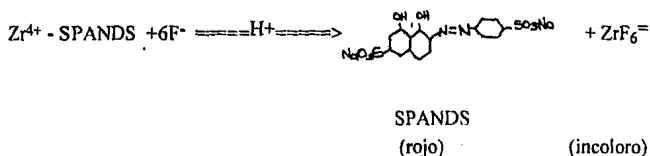
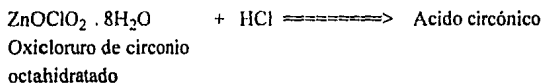
El compuesto de interés , NaF, es un agente anticaries, cuya concentración en la formulación debe controlarse perfectamente para que, efectivamente presente efecto terapéutico. La concentración óptima es de 0.048-0.0520% w/w ^{1,2} . Concentraciones menores, no provocan ningún efecto colateral adverso, ni es tóxico a concentraciones relativamente elevadas. A concentraciones inferiores al intervalo marcado como óptimo no presentan el efecto anticaries adecuado. ^{3,4}

Debido a la baja concentración del fluoruro en la formulación, se tuvo que investigar un método instrumental adecuado para cuantificarlo. En la literatura se proponen varios métodos entre los más importantes y factibles para su aplicación se encuentran:

método espectrofotométrico.⁵

Técnica normalizada NOM-AA-77-1982.

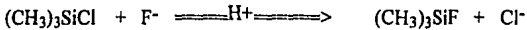
Se basa en la reacción complejométrica entre el ión fluoruro y los iones circonio formando un complejo incoloro. La cuantificación del ión fluoruro se realiza mediante las siguientes reacciones: 6,7



Como se observa los productos finales de reacción son un anión incoloro y un compuesto colorido. La cuantificación se realiza determinando la absorbancia a 570 nm.

Método cromatográfico.

Zaltillo ⁸, propone la formación de un derivado volátil para la cuantificación de fluoruro de sodio, cuya volatilidad es baja. La derivatización se ilustra en la siguiente reacción:



El compuesto formado (trimetilfluorosilano) se extrae con benceno. Posteriormente la solución de trimetil fluorosilano se analiza por cromatografía de gases, usando como estándar interno N-pentano.

Método potenciométrico. ⁹

Se determina fluoruro de sodio utilizando un electrodo selectivo para ión fluoruro ORION 90-01 (de unión sencilla) y un medidor de diferencia de potencial. En éste método se controla la fuerza iónica, pH y la presencia de iones interferentes.

Al analizar los métodos anteriores, se decidió utilizar el método potenciométrico selectivo de iones , ya que cumple con varios requisitos importantes:

- Económico.
- Exacto.
- Preciso.
- De fácil implementación.
- Sensible al intervalo de concentración del compuesto de interés.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS DE POTENCIOMETRIA

CAPITULO II

FUNDAMENTOS DE POTENCIOMETRIA.

Los análisis químicos en los cuales la corriente eléctrica, el voltaje , la resistencia eléctrica se hallan implicados se conocen como métodos electroquímicos. ¹⁰

Los métodos electroquímicos, de manera general, se pueden agrupar en dos categorías: ¹²

Métodos electroquímicos

{ De estado estable o estacionario

{ Transitorios o dinámicos

En la categoría de estado estable se elimina la variable tiempo, quedando sólo corriente, potencial y conductancia. Esto se logra manteniendo el electrodo estático y la solución se agita mecánicamente, o bien, el electrodo se encuentra en movimiento.

Los gradientes de concentración de las especies iónicas en la superficie del electrodo, son independientes del tiempo. En los métodos transitorios, tanto el electrodo como la solución son estáticos, entonces los gradientes de concentración en la superficie del electrodo dependen del tiempo. Esta categoría incluye métodos como: cronoamperimetría, cronopotenciometría y voltamperometría lineal.

Los métodos electrométricos están caracterizados por un alto grado de sensibilidad, selectividad y precisión. La selectividad elimina o reduce la necesidad de realizar separaciones previas.¹²

La potenciometría consiste en la medición de la fuerza electromotriz (FEM) de las celdas químicas. El potencial (FEM) de una celda electroquímica se puede definir como el potencial de electrodo de una semipila cuando todos los reaccionantes y los productos están en la actividad de la unidad. La FEM de una celda se obtiene a partir de los siguientes potenciales:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} \pm E_{\text{unión}}$$

Los subíndices denotan: referencia, indicador y unión líquida respectivamente. Un electrodo indicador es empleado para la determinación de la concentración del analito

En los métodos donde se mide la fuerza electromotriz contra la concentración del componente tenemos:

Con corriente cero:

- Medición de actividades o concentraciones iónicas.
- Titraciones potenciométricas
- Potenciometría de equilibrio cero.

Con corriente neta:

- Titulación potenciométrica a corriente constante.

Como ya se mencionó anteriormente en las técnicas potenciométricas la medición de la fuerza electromotriz (FEM) para lo cual es indispensable el uso de electrodos cuya función es precisamente medir el potencial que genera la presencia de iones en solución, ya sea de manera individual o durante una titulación.

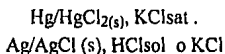
Existen diferentes tipos de electrodos, a continuación se da una breve explicación de los diferentes electrodos:

Electrodos de referencia.¹²

Es un electrodo que tiene un potencial conocido y constante con una variación despreciable del potencial de empalme líquido al cambiar la solución de prueba. Contienen los siguientes componentes:

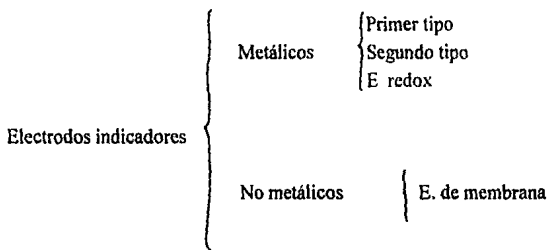
- A. Hemicelda interna de referencia ($\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}$).
- B. Electrolito de puente salino.
- C. Un pequeño canal o membrana en la punta, por el que fluye lentamente el electrolito de puente salino y establece el contacto con otros componentes de la celda electroquímica.

En éste punto, es importante mencionar que una celda electroquímica consta de una mitad de celda que es el electrodo de referencia y una mitad que es el electrodo indicador. Los electrodos más usados son los llamados electrodos de segunda clase (véase siguiente pág) que constan de un electrodo de calomel-mercurio o uno de cloruro de plata-plata.



Electrodos indicadores. 11,12,14

Es aquel que responde rápida y reproduciblemente a los cambios de concentración de un único ión analito o grupo de iones. En la actualidad se clasifica a los electrodos indicadores de la siguiente manera:

**1. Electrodos de primer tipo.** 11

El electrodo está sumergido en una solución electrólito, que contiene iones del mismo material del electrodo. La diferencia de potencial, que se desarrolla entre el electrodo y la solución depende de la actividad de éste ión.

Ejemplo: Zn / Zn^{2+}

2. Electrodo de segundo tipo.^{11,13}

El electrodo metálico es cubierto con una capa delgada de una sal aniónica ligeramente soluble, la diferencia de potencial depende de la actividad de ese ión en solución

Ejemplo: Sb/SbO_3 , Hg/HgO , Ag/AgCl , etc.

3. Electrodo Redox.¹³

Este tipo de electrodos son inertes, su potencial depende únicamente del potencial del sistema con que están en contacto. Ejemplo: electrodos de oro, paladio, platino o carbono, sirven como electrodos indicadores redox.

Ejemplo: El potencial de un electrodo de platino sumergido en una solución que contiene Ce (III) , y Ce (IV) , desarrolla el potencial sólo debido a esos iones.

4. Electrodo de membrana.¹⁴

Mide el potencial que se establece a través de una delgada membrana de vidrio que separa dos soluciones de diferente concentración de analito. Ejemplo: el electrodo de vidrio para medir pH.

Entre los electrodos de membrana se encuentra un gran grupo: los electrodos selectivos de iones. Estos electrodos cuentan con membranas fabricadas con materiales selectivos para detectar sólo la diferencia de potencial generada por el ión de interés. Ejemplo: El electrodo selectivo de iones para fluoruro que cuenta con una membrana de fluoruro de lantano (LaF_3).

VENTAJAS.

Los métodos potenciométricos son ampliamente aceptados debido a las ventajas que presentan, entre ellas tenemos:

- No afectan químicamente a la solución que se analiza.
- Son portátiles, o en su defecto, son fáciles de transportar.
- El costo es mínimo, debido al reducido tiempo de análisis y al bajo costo del equipo
- Cuentan con un amplio intervalo de sensibilidad
- Permite mediciones directas, para obtener datos cinéticos, constantes de disociación, solubilidades y formación de complejos de iones activos libres.

CAPITULO III

ELECTRODOS SELECTIVOS.

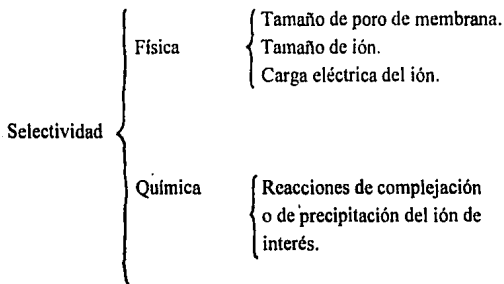
CAPITULO III

ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES.

Estos electrodos son también llamados electrodos de membrana, y son de dimensiones variadas. Dependiendo de la resistencia del material el grosor de membrana varía considerablemente: 0.1 mm. para membrana de vidrio, 1-5 mm. para materiales orgánicos y mayores de 3 mm. para pastillas fundidas o pastillas de cristal simple presionado.¹¹

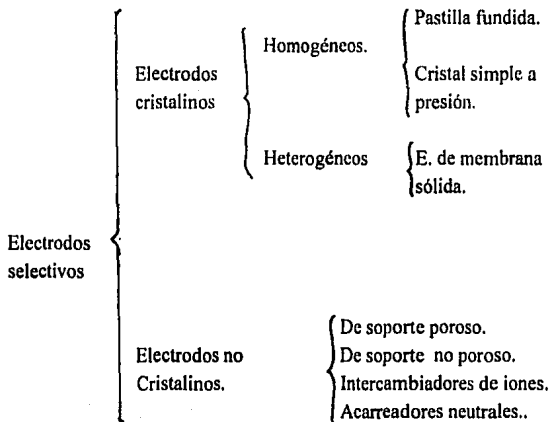
En esta clase de electrodos, dos soluciones electrolíticas son separadas por una membrana selectiva. La diferencia de potencial se establece por la actividad de un ión común de cada lado. El potencial de membrana responde de manera

reproducibles a los cambios de actividad de un ión en solución. Si una de las soluciones tiene una concentración y actividad conocidos, entonces la diferencia de potencial de membrana indica la composición de la otra ²². La selectividad de la membrana puede ser de dos tipos:



CLASIFICACION.

Dependiendo del material selectivo de iones, se puede seguir las siguientes recomendaciones de la IUPAC para distinguir entre: ¹¹



A continuación se dará la descripción de cada uno de los electrodos, haciendo énfasis en sus propiedades generales y manejo.

ELECTRODOS CRISTALINOS.

Electrodos de membrana de vidrio.

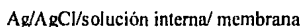
Consiste en una hemisfera exterior de vidrio especial, fusionado a un cuerpo de vidrio pobremente conductor. Están contruídos de manera semejante a un electrodo de vidrio normal para pH.

La composición del vidrio selector de iones es de gran importancia puede variar el grado de selectividad del electrodo. Por regla general, La selectividad catiónica puede lograrse añadiendo elementos cuyos números de coordinación sean mayores que sus números de oxidación a los vidrios de silicatos metálicos alcalinos. Estos elementos deficientes de cargas aparentemente dejan al vidrio con un exceso de centros iónicos de carga negativa, que atraen a los cationes que tienen una relación carga-tamaño apropiada

En la solución interior con una constante de actividad correspondiente al ión medido. Requiere por lo general, un electrodo de referencia, Ag/AgCl. Con éste tipo de electrodo se puede detectar y cuantificar a los iones : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , y Tl^+ , entre otros.

Electrodos homogéneos de membrana sólida.

Los electrodos de membrana sólida que se encuentran en el mercado consisten de un cuerpo sintético, generalmente PVC, epoxy, polipropileno, teflón, etc. Donde el material selectivo está encementado al cuerpo. Muchos de ellos pueden contener en su solución interior Ag/AgCl , por tanto la celda del electrodo se representa de la siguiente manera:



Estos electrodos son adecuados para detectar iones: Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- .

En la tabla I, se puede observar los diferentes materiales selectivos para construir este tipo de electrodos.

TABLA I
MATERIALES SELECTIVOS DE IONES.

ION MED.	MATERIAL SELECTIVO
Cl^-	AgCl o $\text{AgCl}+\text{Ag}_2\text{S}$ o HgCl_2+HgS
Br^-	AgBr o $\text{AgBr}+\text{Ag}_2\text{S}$
Cu^{2+}	Seleniuro cúprico o $\text{Cu}+\text{Ag}_2\text{S}$
F^-	LaF_3
Ag^+	AgCl o $\text{AgCl}+\text{Ag}_2\text{S}$
I^-	AgI o $\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$
SCN^-	$\text{AgSCN}+\text{Ag}_2\text{S}$
S^{2-}	Ag_2S
Pb^{2+}	$\text{PbS}+\text{Ag}_2\text{S}$
Cd^{2+}	$\text{CdS}+\text{Ag}_2\text{S}$

Como se puede ver en la tabla anterior a excepción del electrodo para fluoruros a todos los demás se les añade una pequeña cantidad de Ag_2S para mejorar la conducción del ión de interés en la membrana selectiva.

Electrodos heterogéneos de membrana sólida.

Los electrodos heterogéneos son aquellos donde los materiales activos, están mezclados con una matriz inerte. Los materiales ésta pueden ser: fibra de algodón, P.V.C., polietileno, hule siliconado, etc. y además cuentan con una membrana de conductividad iónica.

El material electroactivo se mezcla con suficiente cantidad del material inerte(50% en peso), generalmente hule siliconado, que es presionado para formar una membrana de 0.5 mm entre dos platos planos después se endurece con aire, la pieza se corta y acomoda dentro de un tubo de vidrio de borosilicato, con una cantidad adicional de hule siliconado. La inclusión del hule siliconado en la membrana evita interferencias de agentes oxidantes o reductores, que ocurren en los electrodos de membrana homogénea. Su función es proporcionar estabilidad mecánica y eléctrica al electrodo.

Este electrodo es indicado para la determinación de iones Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- y S^{2-} . Su ventaja más importante radica en su insensibilidad a las interferencias redox y al envenenamiento superficial.

ELECTRODOS NO CRISTALINOS.

Intercambiadores iónicos con soporte poroso y no poroso. ¹¹

1. Intercambiadores de Ca^{2+} , cationes metálicos (M^{2+}) y aniones como Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- .

Estos electrodos cuentan con una membrana compuesta de una matriz de vidrio o cristalina energéticamente estable, cuya función es la transferencia de iones. Existen diferentes tipos de intercambiadores:

- Intercambiadores de iones inorgánicos.
- Intercambiadores de iones orgánicos.

De lo anterior se pueden citar algunos ejemplos: en 1967, Ross²⁵ describe un electrodo basado en el intercambio iónico líquido, que consiste de ácido dodecilsulfónico disuelto en dioctilfenilfosfonato. Este electrodo responde a la actividad del ión calcio en solución en un intervalo de concentración de 0.1 a 10^4M .

Ross y Frant ²⁶ describen una fase intercambiadora basada en ácido tioglicólico sustituido $\text{R-S-CH}_2\text{-COO}^-$, que reacciona selectivamente con Cu^{2+} y Pb^{2+} .

Para aniones tenemos:

Un intercambiador que contiene $\text{Fe}(\text{fenantrolina})_3^{2+}$ que responde a los iones ClO_4^- , y Pb^{2+} .

El siguiente sistema: $\text{Tris}(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolina})\text{Ni}^{2+}$ - nitrato en p-nitrocimeno puede ser usado para hacer que el electrodo sea sensible a los nitratos.

Acarreadores neutrales.

Las membranas líquidas que contienen un acarreador neutro para cationes contiene moléculas sin carga eléctrica, de origen orgánico como los antibióticos. Estas moléculas tienen carácter lipofílico y son capaces de disolver cationes en un solvente orgánico, formando un complejo móvil cargados con dichos cationes a través de medios que son normalmente aislantes. Los portadores neutros constituyen una de las formas utilizadas por las membranas biológicas para discriminar los diversos cationes. Esta membrana simula la selectividad de una célula viva en un electrodo artificial.

En 1964, Moore y Pressman²⁷ descubrieron que ciertas macromoléculas neutras, como los antibióticos, exhiben comportamiento lipofílico y catión solvatante. La estructura de éstos antibióticos (nonactina, trinactina, valiomicina, nigerina, etc.) Proveen la formación de un complejo donde el ión es contenido en las cavidades de la molécula.

La especificidad de éstas macromoléculas se debe quizá, a que éstas cavidades presentan fuerzas ión-dipolo para ciertos cationes.

La gran desventaja de éste electrodo, es el gran tiempo de análisis que requiere. Y si el material de referencia llega a estar en contacto con la membrana

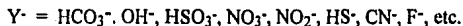
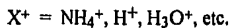
hay transporte indiferenciado de iones, perdiéndose en el comportamiento ión-selectivo.

Sensores de gases.

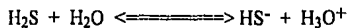
Este electrodo se basa en la reacción del gas que se desea cuantificar con agua para formar los iones libres, los cuales se determinan usando un electrodo específico para ello. La reacción general se puede representar de la siguiente manera:



Donde:



Dependiendo de las especies formadas se usará un electrodo adecuado. Ejemplo:



Donde se puede usar un electrodo de Ag_2S para determinar al HS^- .

Existen varios métodos de fabricación, uno de ellos es para el electrodo de CO_2 . Este electrodo se usa para el análisis clínico para determinar $p-CO_2$ en la sangre.

Se requiere una solución de reacción atrapada en una capa delgada antes de la superficie del electrodo, con ayuda de una membrana gas-permeable y un anillo espaciador. Desde el extremo delgado, la membrana sólo permite el paso de gases, no existiendo interferencia de ningún ión.

En general, si el transporte del gas a través de la membrana es por difusión controlada, la fuerza de ésta difusión es por gradiente de presión parcial. La relación entre presión parcial de un gas y la concentración está dada por la ley de Henry:

$$P_g = k|C|$$

P_g = la presión parcial del gas.

C = concentración.

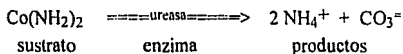
Durante el análisis usando un electrodo selectivo para la determinación de algún gas, se debe tener en cuenta los siguientes puntos para su manejo:

- Calibración usando solución estándar de igual concentración.
- Temperatura.
- Valor óptimo de pH.
- Fuerza iónica semejante.
- La exactitud depende de las soluciones estándares usadas.

Biosensores.

Son adecuados para resaltar la importancia bioquímica de algunos compuestos, como proteínas, antígenos, hormonas, enzimas y sustratos. Se basan en la reacción enzimática que consume o libera algunos productos que pueden ser detectados por el electrodo selectivo de iones.

Un ejemplo de éste tipo de electrodos, es el llamado electrodo de enzimas que es de urea dentro de amoníaco y iones $\text{CO}_3^{=}$ por la enzima ureasa.



Existen varias posibilidades para cuantificar ésta reacción:

Los iones NH_4^+ se pueden detectar con un electrodo de membrana líquida para iones amonio. Se pueden tratar con una base para formar el amoniaco, se usa entonces, un electrodo específico para amoniaco. El ión carbonato es detectado con el electrodo específico directamente o transformándose a dióxido de carbono.

CAPITULO IV.

ELECTRODO PARA FLUORURO.

CAPITULO 4

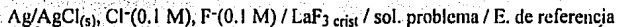
ELECTRODO SELECTIVO PARA FLUORUROS.

GENERALIDADES.

El electrodo para medir la concentración del ión fluoruro pertenece a la clasificación de electrodos selectivos de membrana sólida, cuenta con una membrana de conducción iónica. La membrana está compuesta de fluoruro de Lantano (La_3F) con impurezas de Europio (II) que reduce la resistencia eléctrica y facilita el transporte de cargas iónicas.¹²

El cristal de fluoruro de Lantano se encuentra en el extremo de un cuerpo de plástico rígido; está en contacto con la solución externa e interna. La solución

interna es NaF 0.1 M y NaCl 0.1 M; la actividad del ión fluoruro fija el potencial de electrodo del alambre interno de Ag/AgCl de referencia, la celda electroquímica de la membrana es:



Que obedece la ley de Nernst:

$$E = \text{constante} + 0.0516 \text{ pF}^{-}$$

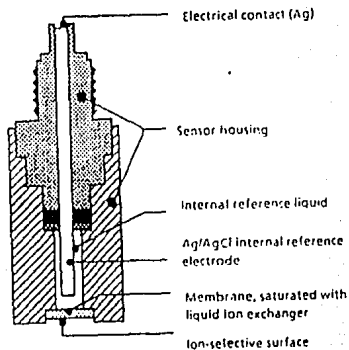


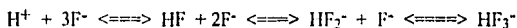
Fig. 1 Estructura del electrodo selectivo de fluoruros

Las mediciones son electrodos selectivos de iones para F^- son relativamente fáciles, sin embargo, para obtener mayor precisión y exactitud del electrodo deben cumplir con ciertos requisitos:

1. Enmascaramiento de iones interferentes.

El electrodo selectivo de iones fluoruro es específicamente sensible al ión libre, por tanto, si se encuentra complejoado no es detectado por el electrodo. El electrodo para fluoruros presenta interferencias debidas a los iones que forman complejos estables con el fluoruro, como: Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Li^+ , Th^{4+} , etc. ¹¹

Con el electrodo de fluoruro de Lantano, selectivo al ión fluoruro también se pueden observar interferencias de segundo tipo como por ejemplo, la reacción del ión H^+ con el fluoruro que da como resultado especies no deseadas: ¹¹



Por tanto, la actividad del ión fluoruro medida por el electrodo selectivo decrece debido a que sólo detecta especies iónicas libres. Las especies que se muestran en la reacción antes escrita no son detectadas por el electrodo. En la siguiente grafica se observa que para el electrodo de fluoruro sólo se permite un reducido intervalo de pH, donde no sufre interferencias de segundo grado.¹⁷

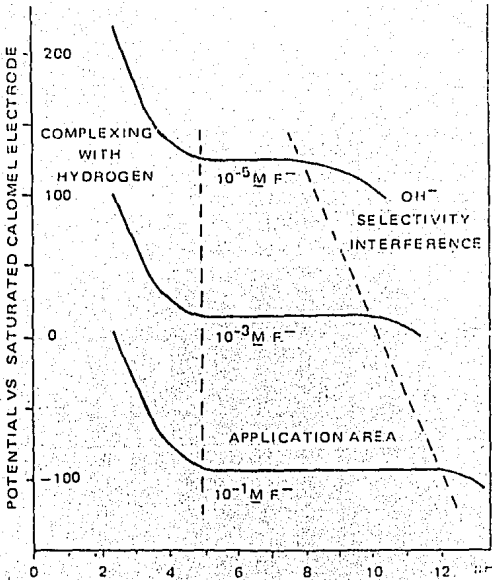
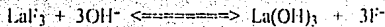


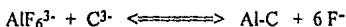
Fig. 2 Gráfica que muestra la influencia del pH en la medición del ión fluoruro.

Una interferencia similar ocurre a pH elevados donde el $\text{La}(\text{OH})_3$, se deposita sobre la membrana selectiva del electrodo disminuyendo su eficacia y provocando el envenenamiento de la membrana:



Como se mencionó anteriormente el intervalo óptimo de pH para el electrodo de fluoruros es de 5.5-6.5 que se obtiene de manera relativamente fácil por la adición

de un buffer. Se agrega también un agente complejante C para asegurar, que se mida la concentración total del ión fluoruro libre en solución, ejemplo: ¹¹



El agente complejante C puede ser alguno de éstos compuestos: ¹¹

- Citratos.
- Acido etilendiamono tetracético. (EDTA)
- Acido etilenglicol bis-(aminoetiléneter)-N,N,N',N'-tetracético
- Acido 1,2- diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetracético.

2. La actividad.

La actividad se relaciona con la concentración mediante la ecuación:

$$A = \gamma C$$

Donde:

A = actividad.

γ = coeficiente de actividad.

C = concentración.

Por calibración de un instrumento con soluciones estándar, la diferencia se vuelve insignificante y la actividad detectada por el electrodo es sólo la relacionada con la concentración.

3. La fuerza iónica.

La fuerza iónica total afecta al coeficiente de actividad de la muestra y por tanto el resultado. Es frecuente incluir un buffer para ajustar la fuerza iónica a un mismo nivel. Este buffer es conocido como: ajustador de fuerza iónica.

El éxito de la determinación de fluoruro depende, en gran parte, de la adición de una solución que regule el valor de pH y mantenga la fuerza iónica constante. Estas soluciones son las llamadas soluciones reforzadoras iónicas (soluciones ISA, Ionic Strength Adjustment). Una solución ISA es una solución de una alta fuerza iónica, que diluida con una muestra la mantiene constante.

Una solución que al mismo tiempo ajusta el pH y la fuerza iónica, llamada TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), y que contiene un agente complejante que remueve los posibles iones interferentes. En el caso específico de la determinación del ión fluoruro, se usa una solución TISAB que mantiene el pH en un intervalo de 5.5 a 6.5 y contiene CDTA como agente complejante

La composición de la solución TISAB es ¹⁸

Agua	50 ml	-
Cloruro de sodio	5.84 g	1.0 M
Acido acético glacial	5.75 ml	$1 \cdot 10^{-3}$
CDTA	0.5 g	$1.37 \cdot 10^{-2}$

CDTA = Acido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N',N'-tetracético monohidratado.

Se ajusta el valor de pH a 5.5-6.5 con solución NaOH 8M. Esta solución es llamada comercialmente TISAB IV, su fuerza iónica es de 3 mol/L

CAPITULO V

UNA APLICACION PRACTICA. DETERMINACION DE FLUORURO DE SODIO EN ENJUAGUE BUCAL.

CAPITULO 5

UNA APLICACIÓN PRACTICA: DETERMINACION DE ION FLUORURO EN UN ENJUAGUE BUCAL.

La explicación anterior de los diferentes electrodos selectivos de iones, fué con la intención de dar marco al tema principal de éste trabajo: La determinación de fluoruro de sodio en un enjuague bucal.

El enjuague bucal es una solución hidroalcohólica, que se usa con el propósito de deodorizar, refrescar y como antiséptico bucal. Contiene algunas sustancias

activas que ayudan a conservar la salud bucal y el fluoruro de sodio que ayuda a la prevención de la caries dental.

Se considera a un enjuague bucal en el umbral de la clasificación medicamento/cosmético; ya que además de contener elementos que proporcionan una sensación agradable, también pueden estar presentes sustancias que producen efecto terapéutico, entre éstas tenemos: cloruro de cetilpiridinio, hexitidina, entre otros, cuya función es reducir la placa bacteriana que se forma sobre los dientes, dando como consecuencia la eliminación de malos olores.¹⁵

Un componente importante dentro del enjuague bucal es el fluoruro de sodio el cual es un agente anticaries efectivo. La caries dental es una enfermedad de la cual pocas personas escapan, el 98% de la población mundial la padece. La más seria consecuencia de ésta enfermedad es la pérdida de piezas dentales.⁸

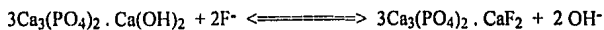
Se sabe que la naturaleza del deterioro del diente, es el resultado de un gran número de procesos químicos complejos y bacteriológicos, así como de su arreglo físico y forma. Para entender los factores más importantes responsables del proceso son:

- La presencia en la boca de lactobacilos.
- Un sustrato de productos alimenticio.
- Un punto vulnerable del diente.

En cuanto a la presencia de un residuo alimenticio sobre los dientes, se encontró que son los hidratos de carbono los que más influyen en la formación de caries; ya que pueden servir como sustratos de los microorganismos presentes en la boca transformándolos en ácidos orgánicos sencillos, principalmente en ácido láctico que ataca el esmalte de los dientes. El esmalte que rodea a los dientes se compone de una forma cristalina poco soluble de fosfato de calcio, llamada apatita. Los iones hidróxido en la apatita pueden sustituirse más o menos

cuantitativamente por iones fluor, mediante es cual se aumenta la dureza del esmalte.

El mecanismo se explica mediante la siguiente reacción:



Muchos estudios han determinado que la concentración óptima del fluoruro de sodio en un enjuague bucal es de 0.05% para un producto de uso diario y de 0.2% en una solución que se usa una vez por semana.^{2,23}

Una formulación básica de un enjuague bucal es la siguiente:

Fluoruro de sodio	Agente anticaries
Alcohol	Refrescante bucal
Sorbitol 30%	Edulcorante y espesante
Tensoactivo	Solubilizante/agente tensoactivo
Menta	Saborizante y olor
Polisorbac 80	Solubilizante
Sacarina de sodio	Edulcorante
Benzoato de sodio	Conservador
Fosfato de sodio anhidro	Buffer
Edetato de sodio y calcio	Estabilizador
Colorantes	Color
Agua	Vehículo
Cloruro de cetilpiridinio (opcional)	Antibacteriano

A continuación de manera general se describe el método para la determinación de fluoruro en un enjuague bucal anticaries.

Reactivos

Solución reforzadora iónica (TISAB IV)

Fluoruro de sodio, USP.

Material y equipo.

Matraces volumétricos de 100 ml

pipetas volumétricas de 1 ml.

pipetas volumétricas de 2 ml.

pipetas volumétricas de 3 ml.

pipetas volumétricas de 4 ml.

pipetas volumétricas de 5 ml.

pipetas volumétricas de 10 ml.

Vasos de precipitado de 250 ml.

Electrodo selectivo para fluoruros, marca Instrulab..

Potenciómetro Mod. 714, marca Instrulab.

Agitador magnético.

Barras magnéticas.

Preparación de la curva estándar.

1. Se prepara una solución STOCK de 1000 ppm de ión fluoruro.
2. De la solución STOCK se toma una alícuota de 10 ml y se diluye a 100 ml con agua destilada, ésta solución es llamada ESTANDAR. La concentración es de 100 ppm.
3. Se toman las siguientes alícuotas, en los matraces volumétricos de 100 ml

ml de alícuota sol. estándar	Concentración F ⁻ (ppm)
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	9
10	10

Se agregan 3 ml de la solución TISAB IV (solución reforzadora iónica) y se diluye a la marca con agua destilada.

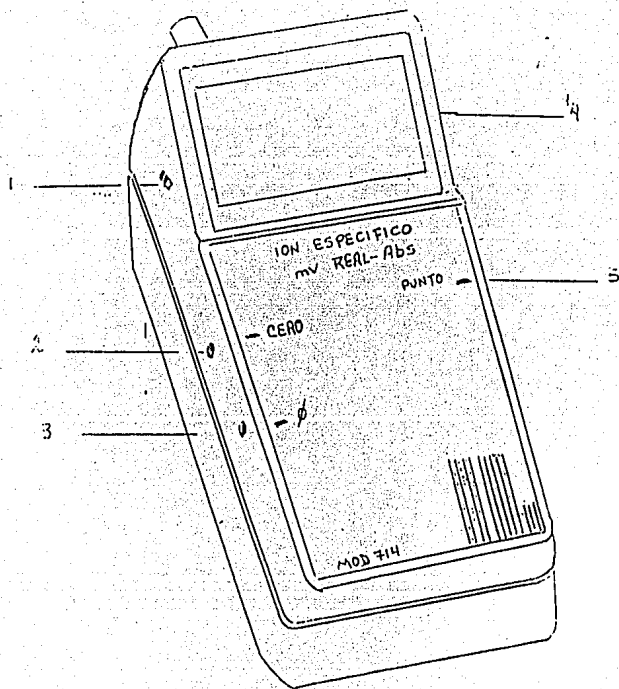
Preparación de la muestra.

Se toma una alícuota de 2.0 ml del enjuague bucal en un matraz volumétrico de 100 ml y se agregan 3 ml de una solución TISAB IV, se afora a la marca con agua destilada.

Calibración del potenciómetro.

Nota: En la fig. 3 se puede observar un esquema del potenciómetro usado para detectar la diferencia de potencial, cabe mencionar que la escala que muestra es logarítmica.

1. Se vierten las soluciones anteriores en los vasos de precipitados de 250 ml.
2. Colocar una barra magnética, agitar a velocidad constante y moderada.
3. Iniciar la calibración sumergiendo el electrodo en la solución de 1 ppm de ión fluoruro, ajustar la lectura del aparato a 10 mV.
4. Repetir el paso anterior con la solución de 100 ppm de ión fluoruro y ajustar la lectura a 100 mV
5. Cuando se ha terminado la calibración anterior, se toma la lectura, en mV, de cada una de las soluciones estándar. Anotar los valores obtenidos.
6. Trazar la gráfica de diferencia de potencial vs. logaritmo de la concentración.



- 1 = BOTON DE ENCENDIDO
- 2 = BOTON DE CALIBRACION A 010
- 3 = BOTON DE CALIBRACION A 100
- 4 = BOTON PARA CAMBIO DE POLARIDAD
- 5 = BOTON PARA CAMBIO DE UNIDADES

Fig. 3 Esquema del potenciómetro Mod 714 Instrulab

Determinación de la muestra.

1. Se sumerge el electrodo en la muestra, esperar un minuto a que la lectura se estabilice
2. Se interpola el valor obtenido en la gráfica preparada anteriormente.
3. La concentración de fluoruro de sodio en la muestra se calcula de la siguiente manera

$$A = \frac{\text{antilog } B * 100 * 42}{38}$$

Donde :

A = ppm de fluoruro de sodio en la muestra problema.

B = Lectura obtenida por interpolación en la curva tipo.

$$B = \frac{A}{10000}$$

Donde :

A = ppm de fluoruro de sodio.

B = % de fluoruro de sodio.

ANALISIS DE LA METODOLOGIA

ANALISIS DE LA METODOLOGIA.

En capítulos anteriores se habló de la importancia de mantener condiciones óptimas de análisis para asegurar una determinación de contenido de fluoruro en el enjuague bucal.

Como primer paso, se determinará la concentración a la cual los iones interferentes empiezan a reaccionar con el ión fluoruro.

Se estudiarán los diferentes tipos de interferencias durante la determinación de ion fluoruro usando el electrodo selectivo de iones.

Interferencia de iones metálicos.

Una condición para lograr una exacta determinación de fluoruro de sodio, es la eliminación de los iones metálicos que pueden reaccionar con el ión fluoruro.

En la tabla no.2 se pueden observar los valores de pF de inicio de interferencia, esto es, la concentración máxima a la que pueden existir los iones interferentes sin afectar la concentración de ión fluoruro.

Los valores de pF de interferencia que se calculan de la siguiente manera; cabe mencionar que aquí sólo se muestra el calculo para uno de los iones (Al^{3+}), se debe suponer que los demás valores de pF para cada uno de los iones se obtiene de una manera semejante:

a) De la tabla 3 obtienen los valores de $\log \beta$ para el aluminio:

$$\log \beta_1 = 6.1$$

$$\log \beta_4 = 17.7$$

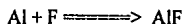
$$\log \beta_2 = 11.5$$

$$\log \beta_5 = 19.4$$

$$\log \beta_3 = 15.0$$

$$\log \beta_6 = 19.7$$

b) Se determinan los valor de K para cada complejo formado:



$$K_1 = \beta_1 = \frac{|\text{AlF}|}{|\text{Al}||\text{F}|} = 10^{6.1}$$

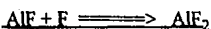
Se debe mencionar que : β = constante de formación parcial.

K = constante de formación global.



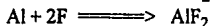
K_1

$$\beta'_2 = \frac{|\text{AlF}_2|}{|\text{Al}||\text{F}|^2}$$



K_2

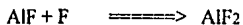
$$\beta_2 = K_2 * \beta_1$$



β_2

$$K_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{10^{11.5}}{10^{6.1}}$$

$$K_2 = 10^{5.05}$$



K_2

$$\beta_3 = \frac{|\text{AlF}_3|}{|\text{Al}||\text{F}|^3}$$



K_3

$$\beta_3 = K_3 * \beta_2$$



β_3

$$K_3 = \frac{\beta_3}{\beta_2} = \frac{10^{15}}{10^{11.5}}$$

$$K_3 = 10^{3.85}$$

TABLA No. 2

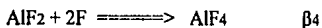
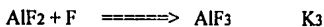
ION	pF DE INICIO DE INTERFERENCIA
AL ³⁺	8.1
Be ²⁺	7.1
Cr ³⁺	6.4
Cu ²⁺	2.7
Fe ²⁺	3.5
Fe ³⁺	7.2
Ga ³⁺	7.1
Hg ²⁺	3.0
In ³⁺	5.7
La ³⁺	4.7
Mg ²⁺	3.3
Ni ²⁺	2.7
Pb ²⁺	2.3
SbO ⁺	7.5
Sc ³⁺	8.2
Sn ⁴⁺	4.99
Th ⁴⁺	9.7
TiO ₂ ⁺	7.4
UO ₃ ⁺	6.5
Zn ²⁺	2.7
Zr ⁴⁺	10.8

TABLA 3

**TABLA DE FORMACION DE COMPLEJOS DEL
ION FLUORURO CON IONES METALICOS.²⁴**

ION	FUERZA IONICA	LOG B1	LOG B2	LOG B3	LOG B4	LOG B5	LOG B6
H ⁺	0.1	3.05					
Al ³⁺	0.53	6.1	11.15	15.0	17.7	19.4	19.7
Be ²⁺	0.5	5.1	8.8	11.8			
Cr ³⁺	0.5	4.4	7.7	10.2			
Cu ²⁺	0.5	0.7					
Fe ²⁺	var	< 1.5					
Fe ³⁺	0.5	5.2	9.2	11.9			
Ga ³⁺	0.5	5.1					
Hg ²⁺	0.5	1.0					
In ³⁺	1.0	3.7	6.3	8.6	9.7		
La ³⁺	0.5	2.7					
Mg ²⁺	0.5	1.3					
Ni ²⁺	1.0	0.7					
Pb ²⁺	0.5	< 0.3					
SBO ⁺		5.5					
Sc ³⁺	0.5	6.2	11.5	15.5			
Sn ⁴⁺	var						25
Th ⁴⁺	0.5	7.7	13.5	18.0			
TiO ²⁺	3.0	5.4	9.8	13.7	17.4		
UO ₂ ²⁺	1.0	4.5	7.9	10.5	11.8		
Zn ²⁺	0.5	0.7					
Zr ⁴⁺	2.0	8.8	16.1	21.9			

Determinación de los valores de K (continuación):

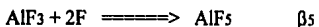
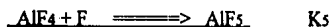
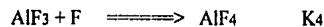


$$\beta_4 = \frac{|\text{AlF}_4|}{|\text{Al}| |\text{F}|^4}$$

$$\beta_4 = K_4 * \beta_3$$

$$K_4 = \frac{\beta_4}{\beta_3} = \frac{10^{-17.7}}{10^{-15}}$$

$$K_4 = 10^{2.7}$$

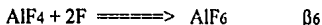
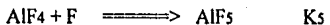


$$\beta_5 = \frac{|\text{AlF}_5|}{|\text{Al}| |\text{F}|^5}$$

$$\beta_5 = K_4 * \beta_3$$

$$K_5 = \frac{\beta_5}{\beta_4} = \frac{10^{-19.4}}{10^{-17.7}}$$

$$K_5 = 10^{1.7}$$



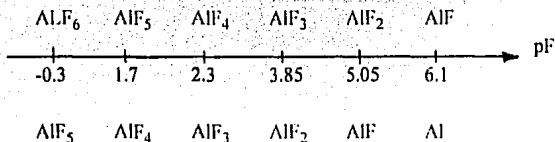
$$\beta_6 = \frac{|\text{AlF}_6|}{|\text{Al}| |\text{F}|^6}$$

$$\beta_6 = K_5 * \beta_5$$

$$K_6 = \frac{\beta_6}{\beta_5} = \frac{10^{-119.7}}{10^{-19.4}}$$

$$K_6 = 10^{-0.3}$$

Los valores antes obtenidos se colocan en una escala de pF, donde además se muestran los pares de complejos conjugados.



Nótese a valores altos de pF la especie predominante es el ión metálico libre.

c) Se determina la concentración a la cual empieza a interferir el ión metálico. Se considera que cuando $K = 6.1$, la concentración del complejo con fluoruro y la concentración del ión metálico libre es igual., entonces tenemos:

	pF	$[\text{AlF}]$	$[\text{Al}]$
si	6.1	aprox 50%	aprox 50%
	7.1	aprox 10%	aprox 90%
	8.1	aprox 1%	aprox 99%

Se considera que un error de 1.0 % es aceptable por tanto la concentración en que el ión Al^{3+} empieza a interferir es : $10^{8.1}$

$$\text{Si } M_{\text{total}} = |M_{\text{libre}}| + |MF_2| + |MF_3| + \dots + |MF_n|$$

$$F_{\text{total}} = |F_{\text{libre}}| + |AIF|$$

$$\text{y si } \frac{|MF| + |MF_2| + |MF_3| + \dots + |MF_n|}{M_{\text{total}}} < 1.0\%$$

Se establece que $|M_{\text{total}}|$ es semejante a $|M|_{\text{libre}}$, por tanto, se dice que M no interfiere para la formación del complejo.

De una manera semejante se procede al cálculo de pF de inicio de interferencia a partir de los datos de la tabla 3. En la tabla 2 se muestran los valores de pF para los diferentes cationes.

Interferencia del pH en la membrana.

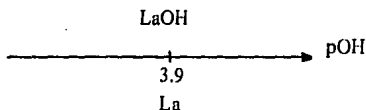
Una interferencia en la cual se debe hacer énfasis es la que ocurre en la membrana del electrodo, donde los componentes de la misma ($\text{La}(\text{OH})_3$) puede ser afectada por el pH del medio de reacción.

Efecto de pH alcalino sobre la membrana selectiva.

A pH elevados, el ión OH^- puede tener dos tipos de reacción con el $\text{La}(\text{OH})_3$, que resultan indeseables para la detección de la concentración de fluoruro:

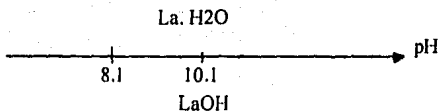
A) Reacción de complejación de $\text{La}(\text{OH})_3$

De la tabla 8 obtenemos el valor de la constante de complejación para el ión La^{3+} con el ión OH^- , entonces tenemos que $\beta_1 = 3.9$, el cual es colocado en una escala de pOH obteniéndose lo siguiente:



Si se transforma a una escala de pH ahora tenemos lo siguiente:

$$14 - \text{pOH} = 10.1$$



De lo anterior se observa que a $\text{pH} > 8.1$ empieza la interferencia en la membrana debida a los iones OH^- .

B. Reacción de precipitación de $\text{La}(\text{OH})_3$.

De la tabla de productos de solubilidad que se muestra se obtiene el valor de pK_s para el precipitado de $\text{La}(\text{OH})_3$:

$$\begin{aligned}\text{pK}_s &= 18.1 \\ \text{K}_s &= |\text{La}| |\text{OH}|^3\end{aligned}$$

Para efecto de éste cálculo si se considera que la concentración de ión lantano es 1 M, tenemos:

$$\begin{aligned}|\text{OH}|^3 &= \text{K}_s \\ |\text{OH}| &= \sqrt[3]{\text{K}_s} = \sqrt[3]{10^{-18.1}} = 10^{-6.03} \\ \text{pH} &= 14 - 6.03 = 7.97\end{aligned}$$

por otra parte aquí se concluye que a $\text{pH} > 7.97$ empieza a interferir. Se debe recordar que el pH de trabajo de antemano se estableció en 5.5, entonces:

$$\begin{aligned}|\text{OH}^-| |\text{H}^+| &= 10^{-14} \\ |\text{OH}^-| &= \frac{10^{-14}}{10^{5.5}} = 10^{-8.5}\end{aligned}$$

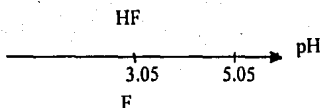
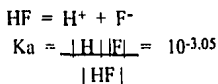
Por tanto:

$$\begin{aligned}|\text{OH}|^3 &= 10^{-25.5} \\ |\text{La}| &= \frac{10^{-18.1}}{10^{-25.5}} = 10^{7.4}\end{aligned}$$

Por tanto, para que el La^{3+} de la membrana empiece a precipitar debe tener una concentración de por lo menos $10^{7.4}$, que en la realidad es imposible de lograr. Debido a lo anterior se considera que la interferencia por precipitación de $\text{La}(\text{OH})_3$ no existe.

Interferencia de H^+ en la concentración del ión fluoruro.

El lantano de la membrana también puede reaccionar con los iones H^+ del medio afectando la determinación correcta del fluoruro de sodio en la muestra:



De lo anterior se concluye que a $pH = 5.05$ no interfiere más allá del 1%, y a pH de 5.5 el valor de interferencia es de 0.05%, éste valor es poco significativo en la determinación del contenido de fluoruro.

Eficacia de la solución TISAB IV.

Otro punto importante es comprobar que la solución TISAB IV que se agrega para enmascarar los iones interferentes, cumple con su función. Debemos recordar que la composición de la solución es la siguiente:

Acido acético	10^{-3} M
CDTA	$1.37 \cdot 10^{-2}$ M
NaCl	1.0 M

Donde los agentes complejantes de interés para éste trabajo son el CDTA y el acetato. De antemano sabemos que el NaCl sólo nos ayuda a mantener la fuerza iónica constante ya que no reacciona con ninguno de los iones metálicos que pueden causar interferencia con el ión F^- a excepción del Pb^{2+} . Pero según se demuestra en los siguientes cálculos la probabilidad de que ocurra es mínima o nula:

De las tablas de productos de solubilidad de los iones metálicos con el ión cloruro se obtiene el valor de $\log pK_s = -4.1$, entonces:

$$K_s = [Pb] [Cl]^2 = 10^{-4.1} \quad \text{si } [k] = 1 \text{ M}$$

$$[Pb] = 10^{-4.1}$$

Se afirma entonces, que si puede ocurrir una reacción de precipitación del ión fluoruro de la solución TISAB IV con el Pb^{2+} , pero siempre y cuando se cumpla la condición que $[Pb^{2+}] > 10^{-4.1}$.

Pero es importante mencionar que el producto que estamos trabajando es una solución oral y por reglamentación se debe asegurar que todas las materias primas usadas para su elaboración no excedan el límite de 20 ppm (10^{-4} M) de plomo por tanto, difícilmente existe la posibilidad de ésta reacción, así pues, se comprueba que la función del NaCl es únicamente mantener la fuerza iónica constante.

Considerando las condiciones de trabajo, tenemos que la concentración de todas las especies son las siguientes:

$$\begin{array}{ll}
 |H^+| = 10^{-5.05} & |Cl^-| = 1.0 \text{ M} \\
 |OH^-| = 10^{-8.5} & |Na^+| = 1.0 \text{ M} \\
 |F^-| = 0.048\% & |CDTA| = 1.37 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\
 |F^-| = 0.052\% & |AcO^-| = 10^{-0.3} \text{ M} \\
 |ACOH| = 10^{-3} \text{ M} &
 \end{array}$$

Y previendo la posibilidad de que tanto el AcO^- , OH^- , y CDTA, reaccionen con los posibles iones interferentes. Se procede a calcular el coeficiente de reacción parásita, lateral o de especiación que se define como:

$$\alpha_{M(X)} = \frac{|M|_T}{|M|_{\text{libre}}} = \frac{1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \dots + \beta_n X^n}{|M|}$$

$$\alpha_{M(X)} = 1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \dots + \beta_n X^n$$

Donde X = Anión o ligando
 M = Metal interferente

A continuación se muestra, de manera general, la forma de hacer los cálculos correspondientes:

De las tablas 3,6,7 y 8 obtener los valores correspondientes a las constantes de formación de complejos. Se debe suponer que para todos los casos el cálculo se hace de manera semejante:

Para el ión Be^{2+} con la concentración 1 de F^-

$$\alpha_{Be(F)} = 1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \dots + \beta_n X^n$$

$$\alpha_{Be(F)} = 1 + 10^{5.1} 10^{2-} + 10^{8.8} (10^{-2})^2 + 10^{11.8} (10^{-2})^3 = 10^{5.84}$$

Para el ión Al^{3+} con el CDTA:

$$\alpha_{Al(CDTA)} = 1 + 10^{17.0} \cdot 10^{-8.86} = 108.14$$

En la tabla No. 4 se presentan los valores de coeficiente de especiación para los diferentes metales y ligantes en el intervalo de concentración del fluoruro de sodio:

TABLA 4
COEFICIENTES DE ESPECIACION DE LOS IONES METALICOS CON EL ION FLUORURO.

ION	CDTA		OH ⁻		AcO ⁻	
			[F ⁻] = 1*10 ⁻²	[F ⁻] = 1.2*10 ⁻²	[F ⁻] = 1*10 ⁻²	[F ⁻] = 1.2*10 ⁻²
H ⁺						
Al ³⁺	8.14		12.7	10.27	1.2	
Bc ²⁺			5.84	6.07	1.0	
Cr ³⁺			4.32	4.54	1.84	
Cu ²⁺	12.44		1.05	1.22	1.0	1.56
Fe ²⁺	9.34		1.31	1.38	1.0	2.81
Fe ³⁺	20.44		5.97	6.2	4.7	
Ga ³⁺	14.04		3.1	3.18	2.6	
Hg ²⁺	15.44		1.1	1.12	4.7	
In ³⁺			3.0	3.05	1.03	
La ³⁺	7.44		0.7	0.78	1.0	1.0
Mg ²⁺	1.44		1.2	1.73	1.0	1.5
Ni ²⁺	10.44		1.3		1.0	1.0
Pb ²⁺	10.84		1.02	1.02	1.0	1.15
SbO ⁺			3.5	3.58		
Sc ³⁺			13.5	9.74	1.3	
Th ⁴⁺	14.34		12.0	12.23	1.2	
TiO ₂ ²⁺			9.4	9.73	5.2	
UO ₂ ²⁺			4.66	4.9		1.08
Zn ²⁺	9.84		1.05	1.06	4.1	1.25
Zr ⁴⁺			15.9	16.4	19.0	

De la tabla anterior se concluye que cuando el coeficiente de especiación del ión metálico con el ión fluoruro es menor que con CDTA, se dice que el ión interferente es enmascarado con el CDTA. Un razonamiento similar se puede aplicar a los demás iones complejantes (OH⁻, AcO⁻).

TABLA 6

TABLA DE CONSTANTES LOGARITMICAS DE FORMACION
DE COMPLEJOS DE IONES METALICOS.²⁴

ION	DCTA		
	K _H MHL.	K MI.	K _{OH} MOH
Ag ²⁺			
Al ³⁺	2.0	17.0	6.4
Ba ²⁺	6.7	8.0	
Bj ³⁺		24.1	
Ca ²⁺		12.5	
Ce ²⁺		16.8	
Cd ²⁺	3.0	19.3	
Co ²⁺	2.9	18.9	
Cr ³⁺			
Cu ²⁺	3.1	21.3	
Fe ²⁺		18.2	
Fe ³⁺		29.3	4.7
Ga ³⁺		22.9	
Hg ²⁺	3.1	24.3	3.5
In ³⁺			
La ³⁺	2.6	16.3	
Li ⁺			
Mg ²⁺		10.3	
Mn ²⁺	2.8	16.8	
Na ⁺			
Ni ²⁺		19.4	
Pb ²⁺	2.8	19.7	
Ra ²⁺			
Sc ³⁺			
Sn ²⁺			
Sr ²⁺		10.0	
Th ⁴⁺		23.2	6.4
Ti ³⁺			
TiO ⁺			
V ²⁺			
V ³⁺			
VO ²⁺		19.4	
VO ²⁺			
Y ³⁺		19.2	
Zn ²⁺	3.0	18.7	

TABLA 7

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS
METALICOS CON ACIDO ACETICO.

ION METALICO	COMPLEJO	COMPONENTES	FUERZA IONICA	LOG K est.
H ⁺	HL	H+L	0.1	4.65
Ba ²⁺	BaL	Ba + L	0.2	0.4
Ca ²⁺	CaL	Ca + L	0.2	0.5
Cd ²⁺	CdL	Cd + L	1.0	1.0
	CdL2	Cd + 2L	1.0	1.9
	CdL3	Cd + 3L	1.0	1.8
	CdL4	Cd + 4L	1.0	1.3
Ce ³⁺	CeL	Ce + L	0.1	2.1
	CeL2	Ce + 2L	0.1	3.5
Co ²⁺	CoL	Co + L	0.1	1.1
	CoL2	Co + 2L	0.1	1.5
Cu ²⁺	CuL	Cu + L	1.0	1.7
	CuL2	Cu + 2L	1.0	2.7
	CuL3	Cu + 3L	1.0	3.1
	CuL4	Cu + 4L	1.0	2.9
Fe ³⁺	FeL	Fe + L	0.1	3.4
	FeL2	Fe + 2L	0.1	6.1
	FeL3	Fe + 3L	0.1	8.7
La ³⁺	LaL	La + L	0.1	2.0
	LaL2	La + 2L	0.1	3.3
	LaL3	La + 3L	2.0	3.0
	LaL4	La + 4L	2.0	2.9
Mg ²⁺	MgL	Mg + L	0.2	0.5
Mn ²⁺	MnL	Mn + L	0.1	0.5
	MnL2	Mn + 2L	0.1	1.4
Ni ²⁺	NiL	Ni + L	1.0	0.7
	NiL2	Ni + 2L	1.0	1.25
Pb ²⁺	PbL	Pb + L	0.5	1.9
	PbL2	Pb + 2L	0.5	3.3
Sr ²⁺	SrL	Sr + L	0.2	0.4
UO ₂ ²⁺	UO2L	UO ₂ + L	1.0	2.4
	UO2L2	UO ₂ + 2L	1.0	4.4
	UO2L3	UO ₂ + 3L	1.0	6.3
Zn ²⁺	ZnL	Zn + L	0.1	1.3
	ZnL2	Zn + 2L	0.1	1.3

TABLA 8

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS
METALICOS CON IONES HIDROXIDO. 24

ION	FUERZA IONICA	LOG B1	LOG B2	LOG B3	LOG B4
Ag ⁺	0	2.3	3.6	4.8	
Al ³⁺	2				33.3
Ba ²⁺	0	0.7			
Bc ²⁺	3		3.1		
Bi ³⁺	3	12.4			
Ca ²⁺	0	1.3			
Cd ²⁺	3	4.3	7.7	10.3	12.0
Ce ³⁺	var	5			
Ce ⁴⁺	1-2	13.3	27.1		
Co ²⁺	0.1	2.1		10.2	
Cr ³⁺	0.1	10.2	18.3		
Cu ²⁺	0	6.0			
Fe ²⁺	1	4.5			
Fe ³⁺	3	11.0	21.7		
Ga ³⁺	0.5	11.1			
Hg ²⁺	0.5	9			
Hg ²⁺	0.5	10.3	21.7		
In ³⁺	3	7.0			
La ³⁺	3	3.9			
Li ⁺	0	0.2			
Mg ²⁺	0	0.6			
Mn ²⁺	0.1	3.4			
Mo ^{VI}	3	57.7			
Na ⁺	0	-0.7			
Ni ²⁺	0.1	4.6			
Pb ²⁺	6.2	10.3	13.3		
Sc ³⁺	1	9.1	18.2		
Sn ²⁺	3	10.1			
Sr ²⁺	0	0.8			
Th ⁴⁺	1	9.7			
Ti ³⁺	0.5	11.8			
TiO ²⁺	1	13.7			
Tl ⁺	0	0.8			
U ⁴⁺	3	12			
VO ²⁺	3	8.0			
Zn ²⁺	0	4.4		14.4	15.5
Zr ⁴⁺	4	13.8	27.2	40.2	53

De los datos de la tabla anterior se obtiene la tabla 5 que nos muestra el cociente de

$$\alpha = \frac{M(x)}{M(F)}$$

Donde X= AcO^- , OH^- , CDTA.

F = Fluoruro

TABLA 5. COCIENTE DE $\alpha M(x) / \alpha M(F)$

ION	CDTA		OH ⁻		AcO ⁻	
	10 ⁻²	1.2*10 ⁻²	10 ⁻²	1.2*10 ⁻²	10 ⁻²	1.2*10 ⁻²
Al ³⁺	0.688	0.85	0.094	0.11		
Be ²⁺						
Cr ³⁺						
Cu ²⁺	11.84	10.19	0.95	0.81	1.04	1.28
Fe ²⁺	7.12	6.76	0.76	0.72	2.14	2.03
Fe ³⁺	3.42	3.29	0.78	0.76		
Ga ³⁺	4.53	4.41	0.83	0.82		
Hg ²⁺	14.03	13.78	4.27	4.19		
In ³⁺			0.33	0.34		
La ³⁺	10.62	9.54	1.42	1.28	1.42	1.28
Mg ²⁺	1.2	0.83	0.83	0.57	1.22	0.86
Ni ²⁺	8.03			0.76	0.76	
Pb ²⁺	10.62	10.62	0.98	0.98	0.96	0.96
SbO ⁺						
Sn ⁴⁺			0.096	0.13		
Th ⁴⁺	1.19	1.17	0.1	0.098		
TiO ₂ ²⁺			0.55	0.53		
UO ₂ ²⁺					0.23	0.22
Zn ²⁺	9.37		3.90	3.86	1.19	0.22
Zr ⁴⁺			1.19	1.15		

De la tabla anterior se llega a la conclusión que si $\alpha M(x) / \alpha M(F) < 2$, se dice que el ión metálico interferente es enmascarado, por lo tanto ninguno interfiere en la reacción.

Capacidad amortiguadora.

La capacidad de una disolución amortiguadora o buffer se define: "El número de moles de ácido o bases fuertes, necesarios para modificar el pH de un litro de disolución en una unidad"^{28,29,30}

La capacidad amortiguadora se evalúa mediante el parámetro β , llamado índice buffer, amortiguador o regulador. Para el cálculo de β de la solución TISAB IV usada para éste trabajo, se usan las siguientes ecuaciones: ^{28,29}

$$\beta_{\text{HAc/Ac}} = \frac{2.303 [\text{HAc}] [\text{Ac}]}{C_{\text{HAc}}}$$

Según Sandoval ²⁸, la capacidad amortiguadora para una especie poliprótica se calcula de la siguiente manera: (En éste trabajo no se pretende deducir éstas ecuaciones, sólo se utilizarán para el cálculo de β)

$$\beta_{\text{A}^{4-}} = \frac{2.303 * C_0 * 4H \cdot D}{D^2}$$

$$\beta_{\text{AH}^{3-}} = \frac{2.303 * C_0 \beta_1 * 3H \cdot (D' | H| - D)}{D^2}$$

$$\beta_{\text{H}_2\text{A}^{2-}} = \frac{2.303 * C_0 \beta_2 (1) | H|^2 * (D' | H| - 2D)}{D^2}$$

$$\beta_{\text{HA}^{3-}} = \frac{2.303 * C_0 \beta_3 (1) | H|^3 * (D' | H| - 3D)}{D^2}$$

Los valores de D y D' se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D = 1 + \beta_1[H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3 + \beta_4[H^+]^4$$

$$D' = \beta_1 + 2\beta_2 + 3\beta_3 + 4\beta_4$$

Sustituyendo los valores en cada uno de las ecuaciones anteriores se logra una serie de valores que son graficados para obtener las curvas de capacidad buffer de la solución TISAB IV. La gráfica obtenida de ésta manera se puede observar en la fig. 4

De la gráfica se desprende que a pH=5.5 que se fijó, la capacidad buffer no resulta ser la óptima teóricamente, ya que de la gráfica y de acuerdo a la definición si se agrega $1.4 \cdot 10^{-4}$ mmol de $[OH^-]$ o $[H^+]$ el pH cambiará a 6.5 o 4.5.

Debe observarse que esto no es completamente cierto debido a que B depende del valor de pH. Con la adición de $1.4 \cdot 10^{-4}$ mol de OH^- el pH será ≤ 6.5 ya que B aumenta, entonces la diferencia de pH ≤ 1 unidad. Pero si se agrega la misma cantidad de H^+ el pH ≤ 4.5 , entonces la diferencia de pH será ≥ 1 unidad.

Capacidad Buffer

Solucion TISAB

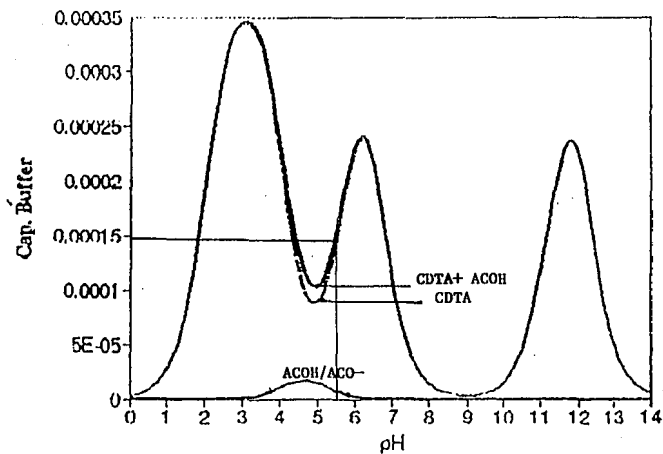


Fig.4 Gráfica que muestra la capacidad buffer de la solución TISAB IV

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

Es muy importante determinar la cantidad de fluoruro de sodio en un enjuague bucal anticaries, ya que de ésta depende su buen funcionamiento. La potenciometría se eligió cómo la mejor técnica para cuantificar éste ión, por sus ventajas con respecto a las técnicas de espectrofotometría y cromatografía.

En este trabajo se expone la metodología establecida para la cuantificación de fluoruro y se analiza con detalle los aspectos críticos más importantes:

- pH
- Fuerza iónica.
- Enmascaramiento de iones interferentes y
- Capacidad amortiguadora.

Se encontró que efectivamente la solución TISAB cumple con éstos requisitos de manera eficiente pero en el aspecto amortiguamiento de pH es muy pobre, pero con muchos cuidados resulta efectiva, obteniéndose buenos resultados.

De manera general se puede decir, que se realiza una adecuada cuantificación de Fluoruro en enjuague bucal con el electrodo selectivo de ión fluoruro bajo éstas condiciones.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

1. Clinical Preventive Dentistry. Vol. 4 1982 Self-applied fluorides for use at home.
2. Torrel P. Ericsson Y. Two year clinical test with diferents methods of local preventive fluoride application in Swedish School Children. Acta Odontol. Scand 1965:23:283-322
3. Florines and Humand Healt. Genova, World Health Organization. 1970
4. Mc Clure, F:J: et at. Balances of fluorines ingested from various sources in food and water by five young men. Excection of fluorinr throught the skin. J. Indust. Hyg. Toxicol., June 1945:57:159-170.
5. Portillo Lozano , Lilia. Estudio Estadístico de la determinación de fluoruros en agua potable por espectrofotometría visible. Tesis. Facultad de Química, UNAM, 1992
6. Bellack, E & P Showbw. Rapid Photometric Determination Fluorine with SPANDS-Circonium lake. Anal. Chem. 1958:30:2032
7. Standars Methods for the examination of water and wastewater. Thirteen edition. American Public Healt Association. Washington, D.C., 1970.
8. Salzillo Meyer, Carlos Adolfo. Evaluación de métodos analíticos para determinar ión fluoruro. Tesis Facultad de Química, UNAM. 1982.
9. Velazquez Montes, Imelda, Química Analítica del fluoruro. Tesis. Facultad de Química. UNAM. 1977.

10. Gennaro, Alfonso. Remington Pharmaceutical Sciences. 17^a edición. Mark Publishing Company/Easton. Publishing. Pennsylvania. 1985.
11. Kamman, Karl. Working with Ion-Selective Electrodes. Springer- Verlag. N.Y. 1981.
12. Willard, Hobard Hurd. Instrumental methods of analysis. Princeton, N.Y.
13. Farmacia. Remington, 17^a edición. Panamericana. Argentina 1987.
14. Skoog, Douglas A. Fundamentals of analytical chemistry. 2a. edición. Molt, Riniehart and Winston, New York.
15. Harry, Ralph Gordon. Cosmeticology. The principles and practics of modern cosmetic. New York.
16. Plambeck, James A., Electroanalytical Chemistry. Basis Principles and Applications. J. Wiley.
17. Wescott C.C.. Ion selective Electrode. Methods Manual. Manual General Section
18. Metrohm. Fluoride electrode EA 306-F
19. Orion Research. Instruction Manual Fluoride Electrodes. Model 9409
20. K: Srivasan and G.A. Rechnitz. Anal Chem. 1969:41:1203
21. Camman, Karl and G.A. Rechnitz. Exchange Kinetics at Ion Selective membrane electrodes. Anal. Chem. Anal. Chem 1976:48:
22. Ives, David J.G./Edit. Reference Electrodes. Teory and Practice. Academy Press. New York. 1961.

23. D. Miggley and K. Torrance. Potentiometric water analysis. Second Edition . Wiley
24. Ringbom, Anders Johan. Complexation in analytical Chemistry. A guide for critical selection of analytical methods based on complexation reactions. Interscience. New York.
25. Ross, J.W. Science 1967:156:1378.
26. Ross J.W., Frant, M.S. Paper Pittsburg Conf. 1966
27. Moore, C. Pressman. B.C. Biochem. Biophys. Res. Commun. 1964:15:562
28. Sandoval Marquez Rebeca M. Curvas potenciométricas de titulacion Acido-base. UNAM. Purrúa. México, D.F..1988
29. Ayres, G.H. Análisis Químico Cuantitativo. México. Harla.1975.
30. Dilts, V.R.. Analytical Chemistry Methods of separation. E.U.A., Van Nostrand Co., 1974.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA