

41
2g.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

CHACON BOLIO, MARIA CLAUDIA

TESIS:

COMPARACION DE DOS METODOS PARA LA
DETERMINACION DE FLUORUROS EN AGUA

TITULO:

INGENIERA QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

268578

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D.F., 21 de agosto de 1998



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 esta 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: PROFRA. NUÑEZ MERCADO BLANCA M.

V O C A L : PROFR. PLIEGO LARA OSCAR


SECRETARIO: PROFR. CRUZ MORALES MAURO

1er. SUPLENTE: PROFRA. MARTINEZ CAMARA ELIZABETH

2o. SUPLENTE: PROFRA. ZETINA VELEZ ALMA ROSA
GRISELDA

SITIO DONDE SE
DESARROLLO EL
TEMA:

AIMESA

ASESOR DEL TEMA: M. en C.  CRUZ MORALES MAURO

SUPERVISOR
TECNICO:

Q. F. B. TIBURCIO BAEZ ALBERTO 

SUSTENTANTE:

CHACON BOLIO MARIA CLAUDIA 

Mg. Claudia Chacón B.

Agradezco a Dios haberme dado esta maravillosa oportunidad de vivir, rodeada de tantas personas especiales.

A mis padres José y Enriqueta Por apoyarme siempre y confiar en mí en todo momento.
Los quiero mucho.

A mi hijo César Enrique por que es la pequeña luz que ilumina mi vida.
Te quiero ∞

A Germán por apoyarme siempre y por estar conmigo, compartiendo lo bueno y lo malo.
T. A. Mounstrin.

A mis hermanos José Enrique y Jorge Eduardo por apoyarme siempre.
Los quiero mucho (aunque no crean).

A Alberto Tiburcio y al Prof. Mauro por asesorarme en este trabajo.

A mis amiguitos, gracias por estar junto a mí en los momentos difíciles.

A los profesores del jurado gracias por sus consejos para mejorar este trabajo.

INDICE
CONTENIDO

	Página
1. OBJETIVO	1
2. INTRODUCCION	1
3. METODO COLORIMETRICO DEL SFADNS	4
3.1 CAMPO DE APLICACION	4
3.2 EQUIPO UTILIZADO	4
3.3 REACTIVOS Y MATERIALES	5
3.4 PROCEDIMIENTO	5
3.4.1 DESTILACION	5
3.4.2 PREPARACION DE SOLUCIONES	6
3.4.3 CURVA DE CALIBRACION	6
3.4.4 ANALISIS DE MUESTRA	6
4. METODO DEL ELECTRODO DE ION SELECTIVO	8
4.1 CAMPO DE APLICACION	8
4.2 EQUIPO	10
4.3 REACTIVOS Y MATERIAL	10
4.4 PROCEDIMIENTO	10
4.4.1 PREPARACION DE SOLUCIONES	10
4.4.2 CURVA DE CALIBRACION	11
4.4.3 ANALISIS DE MUESTRA	11
4.4.4 CALCULOS Y RESULTADOS	11
5. COMPARACION ESTADISTICA DE DOS METODOS ANALITICOS	13
5.1 CRITERIOS	13
5.2 PROCEDIMIENTO	14
5.2.1 REPETIBILIDAD	14
5.2.2 EXACTITUD AL 100%	15
5.2.3 LINEARIDAD DEL METODO	16
6. PARTE EXPERIMENTAL	19
6.1 METODO COLORIMETRICO	19
6.1.1 CURVA DE CALIBRACION	19
6.1.2 SOLUCIONES CONTROL	21
6.1.3 ANALISIS DE MUESTRAS ADICIONADAS	22
6.2 METODO DEL ELECTRODO DE ION SELECTIVO	24
6.2.1 CURVA DE CALIBRACION	24
6.2.2 SOLUCIONES CONTROL	25
6.2.3 ANALISIS DE MUESTRAS ADICIONADAS	26
7. COMPARACION ESTADISTICA	28
7.1 SOLUCIONES CONTROL	28
7.1.1 REPETIBILIDAD	28
7.1.2 EXACTITUD AL 100%	29
7.2 LINEARIDAD DEL METODO	30
7.3 MUESTRAS	33
7.3.1 REPETIBILIDAD	33

CONTENIDO		Página
7.3.2	EXACTITUD AL 100%	34
7.4	RESULTADOS	35
8.	COMPARACIONES	37
8.1	COMPARACION EN RIESGO	37
8.1.1	METODO COLORIMETRICO	37
8.1.2	METODO DEL ELECTRODO DEL ION SELECTIVO	37
8.2	COMPARACION EN COSTO POR MUESTRA	37
8.2.1	INVERSION INICIAL	37
8.2.1.1	METODO COLORIMETRICO	37
8.2.1.2	METODO DEL ELECTRODO DEL ION SELECTIVO	37
8.2.2	COSTO POR MUESTRA	38
8.2.2.1	METODO COLORIMETRICO	38
8.2.2.2	METODO DEL ELECTRODO DEL ION SELECTIVO	38
8.3	COMPARACION EN TIEMPO DE ANALISIS	39
8.3.1	METODO COLORIMETRICO	39
8.3.2	METODO DEL ELECTRODO DEL ION SELECTIVO	39
8.4	COMPARACION EN MANEJO DE MUESTRAS	39
8.4.1	METODO COLORIMETRICO	39
8.4.2	METODO DEL ELECTRODO DEL ION SELECTIVO	39
9.	CONCLUSIONES	40
10.	BIBLIOGRAFIA	41

1. OBJETIVO:

El objetivo de este trabajo es comparar dos métodos utilizados en la determinación de fluoruros en agua, para conocer cual es el método con mayor ventaja en la aplicación: éstos son el método colorimétrico del SFADNS y el método del electrodo de ion selectivo.

2. INTRODUCCION.

La determinación de fluoruros ha aumentado en importancia con el crecimiento de la práctica de fluorización de agua, como una medida de salud pública; por lo que el mantenimiento de una concentración óptima de fluoruro es esencial en la obtención de procedimientos efectivos y seguros de fluorización.

El fluoruro se encuentra naturalmente en el agua en forma simple o compleja, formando compuestos con silicio, aluminio y boro, los cuales se originan del uso de compuestos fluorados en la industria. Además es un componente común de muchos minerales entre los cuales se encuentra la apatita y la mica.

Los fluoruros se encuentran en altas concentraciones en las aguas de desecho de fábricas de vidrio, de acero y de fundición.

Para reducir la cantidad de fluoruro se utiliza hidróxido de calcio para obtener una precipitación de 10 a 20 mg/L; o por medio de intercambio iónico, con adsorción sobre fosfato de calcio e hidróxido de magnesio.

La fluoración de agua potable para prevenir la caries dental es practicada por un gran número de comunidades, ya que una concentración de aproximadamente 1.0 mg/L en agua potable disminuye eficientemente la caries dental sin efectos secundarios a la salud.

Por encima de 5 mg/L son perjudiciales puesto que causan una estructura dental quebradiza y manchada. Debido a esto, su concentración está regulada en las normas de calidad de agua potable.

1. OBJETIVO:

El objetivo de este trabajo es comparar dos métodos utilizados en la determinación de fluoruros en agua, para conocer cual es el método con mayor ventaja en la aplicación; éstos son el método colorimétrico del SFADNS y el método del electrodo de ion selectivo.

2. INTRODUCCION.

La determinación de fluoruros ha aumentado en importancia con el crecimiento de la práctica de fluorización de agua, como una medida de salud pública; por lo que el mantenimiento de una concentración óptima de fluoruro es esencial en la obtención de procedimientos efectivos y seguros de fluorización.

El fluoruro se encuentra naturalmente en el agua en forma simple o compleja, formando compuestos con silicio, aluminio y boro, los cuales se originan del uso de compuestos fluorados en la industria. Además es un componente común de muchos minerales entre los cuales se encuentra la apatita y la mica.

Los fluoruros se encuentran en altas concentraciones en las aguas de desecho de fábricas de vidrio, de acero y de fundición.

Para reducir la cantidad de fluoruro se utiliza hidróxido de calcio para obtener una precipitación de 10 a 20 mg/L; o por medio de intercambio iónico, con adsorción sobre fosfato de calcio e hidróxido de magnesio.

La fluoración de agua potable para prevenir la caries dental es practicada por un gran número de comunidades, ya que una concentración de aproximadamente 1.0 mg/L en agua potable disminuye eficientemente la caries dental sin efectos secundarios a la salud.

Por encima de 5 mg/L son perjudiciales puesto que causan una estructura dental quebradiza y manchada. Debido a esto, su concentración está regulada en las normas de calidad de agua potable.

En el método del electrodo de ion selectivo se hace la determinación de la concentración del fluoruro potenciométricamente, utilizando un electrodo de ion selectivo junto con un electrodo de referencia y un medidor con escala en milivoltios. El electrodo mide la actividad del ion fluoruro en la solución.

Para la determinación del ion fluoruro se debe tomar en cuenta el origen de la muestra ya que algunos compuestos provocan interferencias en la determinación. Estas interferencias pueden ser positivas o negativas y dan como resultado concentraciones erróneas.

Las interferencias que se tienen al analizar muestras de aguas residuales por el método colorimétrico son provocadas por el aluminio en exceso (300 mg/L) y el dióxido de silicio como silicio coloidal en exceso (400 mg/L), los cuales al encontrarse presentes en el agua a analizar causan bajos resultados y actúan como interferencia positiva en muestras con baja cantidad de fluoruros. Otra interferencia son los sólidos suspendidos en exceso (2500 mg/L) ya que pueden causar explosiones cuando se lleva a cabo la destilación de muestras de agua residual. Muestras que contengan aceites dan un destilado de dos fases, una emulsión o un destilado que provoca errores en las lecturas.

Las interferencias que se tienen al analizar muestras de aguas residuales por el método del electrodo de ion selectivo son: los cationes polivalentes de Si (IV) (50 mg/l) Fe (III) (65 mg/L) y Al(III) (0.5 mg/L) los cuales forman complejos con el fluoruro.

Estas interferencias se pueden conocer al realizar un análisis completo de las muestras de aguas residuales, determinando las concentraciones de estos cationes, los sólidos suspendidos y las grasas y aceites.

3. METODO COLORIMETRICO DEL SFADNS.

3.1 Campo de aplicación.

Este método es aplicable a muestras directas en un ámbito de concentración de 0.05 a 1.4 mg F/L. con un desarrollo de color virtualmente instantáneo. La determinación del color se hace fotométricamente, usando un espectrofotómetro. Una curva desarrollada con soluciones estándar de diferentes concentraciones de fluoruro es usada para determinar la concentración de fluoruros de una muestra por interpolación.

Como se describió anteriormente, la reacción que se realiza es entre el ion fluoruro y una laca de circonio. La velocidad de reacción entre estos iones es influenciada por la acidez de la mezcla de reacción, si la proporción de ácido en el reactivo se incrementa, la reacción puede ser instantánea.

A la concentración de HCl 0.7 N, la reacción es casi instantánea y las interferencias alcalinas de cloruros y del ion férrico son ampliamente eliminadas aumentando la sensibilidad del ion fluoruro.

En este método se realiza una destilación preliminar de muestras de agua residual para eliminar los iones que interfieren en la determinación. Cuando estos iones no se encuentran en exceso con la tolerancia del método, la determinación puede hacerse sin destilar, esto es, para aguas naturales y potables, para aguas residuales a las que se les realizó el análisis completo y no presentan interferencias.

La destilación se utiliza para separar el fluoruro de otros compuestos no volátiles del agua por la conversión de ácido fluorsilico y su subsecuente destilación. La conversión es completada usando un ácido fuerte de alta ebullición. Para proteger el material de vidrio contra el gravado, el ácido fluorhídrico es convertido a ácido fluorsilico usando cuentas de vidrio suaves.

La destilación separa algunas uniones fuertes de fluoruro y el único componente volátil que puede causar interferencias es el ion cloruro, el cual se puede eliminar evitando su volatilización agregando sulfato de plata a la mezcla de destilación de ácido sulfúrico.

3.2 Equipo utilizado:

- Equipo de destilación para muestras de agua residual: matraz de fondo plano de 1 litro de capacidad con cuello largo hecho de vidrio de borosilicato con entrada 24/40; Termómetro de destilación con portatermómetro de entrada 24/40; termómetro

con rango de -20 a 260°C y un condensador tipo Graham. Ver fig. 1.

- Espectrofotómetro para usarse a 570 nm. provisto de un paso de luz de 25mm . Marca HACH Modelo DR2000.
- Estufa eléctrica capaz de mantener una temperatura de 120°C .

3.3 Reactivos y Materiales.

Los reactivos que se mencionan a continuación son grado analítico:

- Acido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Sulfato de plata (AgSO_4)
- Fluoruro de sodio anhidro (NaF)
- Reactivo preparado de SFADNS {2-(p-sulfofenilazo)-1,8-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfonato ó 4,5-dihidroxi-3-(p-sulfofenilazo)-2,7-naftalensulfónico ácido de sal trisódica} marca HACH
- Acido clorhídrico (HCl)
- Agua tridestilada
- Pipeta volumétrica de 10 ml
- Material común de laboratorio
- Desecador con gel de sílice como indicador

NOTA: El reactivo preparado SFADNS contiene arsenito de sodio para eliminar interferencias por cloruros

3.4 Procedimiento

3.4.1 Destilación preliminar para el análisis de muestras de agua residual

Colocar 400 ml de agua tridestilada en el matraz de destilación y agregarle cuidadosamente 200 ml de ácido sulfúrico concentrado, agitar rotando el matraz hasta homogeneizar. Agregar aproximadamente 30 perlas de vidrio, armar el equipo de destilación e iniciar el calentamiento lentamente, aumentarlo hasta la máxima eficiencia que permita el condensador para que el destilado salga frío.

Continuar la destilación hasta 180°C y suspender cuando se llegue a esta temperatura, desechar el destilado. Este proceso elimina contaminaciones de fluoruro en el equipo y ajusta la relación ácido-agua para posteriores destilaciones.

NOTA: La temperatura no debe exceder de 180°C , ya que a partir de esta temperatura comienza la destilación de los sulfatos.

Dejar enfriar la mezcla del matraz hasta 120°C o menos y agregar 300 ml de la muestra de agua residual, homogeneizar y destilar hasta que se llegue a 180°C.

3.4.2 Preparación de soluciones.

3.4.2.1 Solución madre de fluoruros. Secar el fluoruro de sodio en la estufa a 120°C durante dos horas y dejar enfriar en el desecador. Disolver 0.2210 g de NaF en agua y diluir a 1 litro. 1 ml de esta solución equivale a 0.10 mg de fluoruro.

3.4.2.2 Solución estandar de fluoruros. Tomar 10 ml de la solución madre y aforar a 100 ml con agua. 1 ml de esta solución equivale a 0.010 mg de F.

3.4.2.3 Solución de referencia. Tomar 10 ml de solución de SFADNS y agregar a 100 ml de agua. Tomar 7 ml de HCl concentrado y diluir a 10 ml con agua, agregar a la solución de SFADNS.

3.4.3 Curva de calibración.

Preparar soluciones patrón con los siguientes volúmenes de solución estándar (10 mg F/L):

ml de solución std.	mg F ⁻ /L
0	0
1	0.2
2	0.4
3	0.6
4	0.8
5	1.0
6	1.2
7	1.4

Aforar a 50 ml y transferir las soluciones a matraces erlenmeyer de 125 ml. Agregar 10 ml de reactivo SFADNS con pipeta volumétrica y agitar. Medir la temperatura de las soluciones e inmediatamente leer a 570 nm.

Utilizar como cero la solución de referencia.

NOTA: La precisión en la medición volumétrica es muy importante, al igual que la temperatura.

Trazar la curva de calibración graficando la concentración de fluoruro contra la absorbancia y anotar la temperatura a la que se leyeron las soluciones.

3.4.4 Análisis de muestra después de la destilación.

Tomar 50 ml de muestra de agua residual destilada o un alícuota y aforar a este volumen, medir la temperatura ajustarla a la que se encuentra la curva y agregar 10 ml de reactivo SFADNS, leer inmediatamente. Usar la solución de referencia como blanco.

NOTA :La temperatura de la muestra de agua se debe ajustar ya que la variación de la temperatura, con respecto a la de la curva, en dos grados afecta significativamente los valores de absorbancia.

Interpolar la absorbancia obtenida en la curva de calibración para obtener la concentración en mg/L

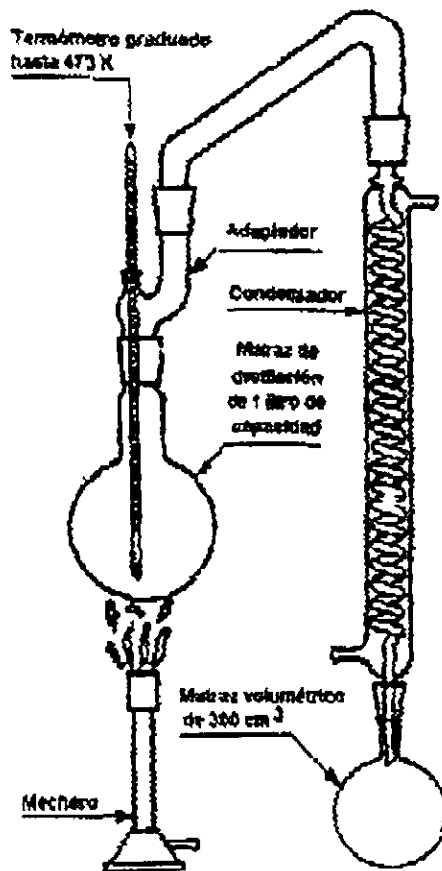


Figura Núm. 1

4. METODO DEL ELECTRODO DE ION SELECTIVO

4.1 Campo de aplicación

Este método es aplicable para muestras con concentraciones de 0.1 a 1000 mg F /L. En muestras con concentración mayor se hacen diluciones. No se aplica a muestras que contengan más de 10000 mg/L de sólidos disueltos.

Se utiliza un electrodo de ion selectivo para fluoruro, el cual consiste de un electrodo interno de referencia de plata-cloruro de plata sumergido en una solución de referencia de cloruro de plata, la cual está dentro de un cilindro de material no reactivo como vidrio o plástico. La solución que tiene el electrodo esta retenida por una membrana de ion selectivo, la cual se encuentra al final del cilindro. La naturaleza de la membrana varía con el tipo del electrodo.

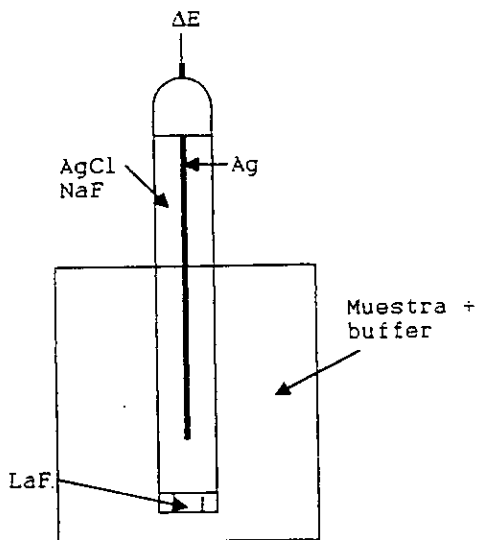
En este se tiene un proceso de intercambio iónico o un fenómeno relacionado como complejación o precipitación con los sitios activos, en la superficie o en la capa hidratada del electrodo. El potencial de un electrodo de ion selectivo está, de hecho, compuesto por dos o más contribuciones provenientes de los diferentes procesos en las interfases y en el seno del material de la membrana activa. En la interfase ocurre una separación de cargas y se genera una diferencia de potencial a través de la misma.

El electrodo utilizado es un electrodo de estado sólido, el cual tiene una membrana iónicamente conductora. El cuerpo del electrodo está compuesto por una formulación epóxica químicamente resistente. Unida al cuerpo del electrodo se encuentra una membrana sensora, que se compone de un material único, puro, no poroso, con superficie homogénea en forma de espejo y baja microporosidad, que mantiene en un mínimo de retención a la muestra.

La membrana activa es un cristal único de fluoruro de lantano (LaF_3), impurificando con Eu(II) para disminuir la resistencia eléctrica y facilitar el transporte de la carga iónica. La solución interna es 0.1 M, tanto en NaF como en NaCl . La actividad del ion fluoruro controla el potencial de la superficie interna de la membrana de LaF_3 y la actividad del ion cloruro fija el potencial del electrodo de referencia interno, en forma de alambre, de plata/cloruro de plata.

En contacto con la muestra, la superficie externa de la membrana responde a la actividad del ion fluoruro en la muestra.

La celda electroquímica que incorpora el electrodo de fluoruro es:



$\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{s}), \text{Cl}^-(0.1 \text{ M}), \text{F}^-(0.1 \text{ M})/\text{LaF}_3(\text{s})/\text{muestra}/\text{Electrodo de referencia}$

la cual obedece una relación de electrodo de la forma:

$$E = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{F}^-]_{\text{int}}}{[\text{F}^-]_{\text{ext}}}$$

si se considera constante $[\text{F}^-]_{\text{int}}$:

$$E = \text{constante} + 0.05916 \text{ pF a } 25^\circ\text{C}$$

En este electrodo los iones fluoruro migran de vacante en vacante en el cristal defectuoso de LaF_3 , ya que al abandonar un ion fluoruro una posición en la estructura cristalina, deja un hoyo en el que otro ion fluoruro puede emigrar.

El resultado es un cristal que presenta conductividad iónica. La conductividad es a través de la membrana, puede ser relacionado con la concentración del analito por muchos electrodos de membrana en estado sólido. Los vacantes en la

estructura cristalina tienen exactamente el mismo tamaño, carga y forma para atrapar al ion fluoruro.

Existe una región de accesibilidad con el pH de la solución como variable. debido a que la utilidad de este electrodo está limitada por la interferencia del ion hidróxido a valores de pH elevado (el hidróxido de lantano es menos soluble que el fluoruro de lantano y, por tanto, elimina los sitios del lantano disponibles en la superficie del cristal), así como por la formación de especies de fluoruro de hidrógeno (HF y HF^-) a valores de pH bajos.

Agregando una solución reguladora apropiada se reduce a una fuerza iónica casi uniforme. se ajusta el pH entre 5 y 9 y se rompen los complejos. Esta solución reguladora se conoce como TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer).

La gráfica de calibración de actividad en función del potencial muestra que el electrodo sigue una respuesta -- Logarítmica para concentraciones de fluoruro hasta 10^{-15} M en las cuales no se pierde precisión utilizando la solución reguladora.

4.2 Equipo

- Medidor de pH con escala expandible en milivoltios.
- Electrodo de ion selectivo combinado para determinación de fluoruros
- Agitador magnético con barra magnética recubierta de teflón.

4.3 Reactivos y materiales

Los reactivos que se mencionan a continuación son grado analítico y el agua utilizada es tridestilada:

- Acido acético glacial ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)
- Cloruro de Sodio (NaCl)
- Citrato de Sodio.
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Fluoruro de sodio (NaF)
- Material común de laboratorio, de preferencia de polietileno.

4.4 Procedimiento

4.4.1 Preparación de soluciones

4.4.1.1 Solución Buffer. En 500 ml de agua, añadir 57 ml de ácido acético (gravedad específica=1.06), 58 g de cloruro de

sodio y 0.30 g de citrato de sodio en un matraz de 1000 ml. Agitar hasta disolución y enfriar a temperatura ambiente. Ajustar el pH de la solución a 5.0-5.5 con hidróxido de sodio 5 M (aproximadamente se requieren 150 ml). Transferir la solución a un matraz volumétrico de 1000 ml y aforar con agua.

4.4.1.2 Solución madre de fluoruros. Secar el fluoruro de sodio por 2 hrs. en la estufa a 105° y dejar enfriar en el desecador. Pesar 0.2210 g de NaF, disolver en agua y diluir a 1 Lt. 1 ml de esta solución equivale a 0.10 mg F.

4.4.1.3 Solución estándar de fluoruros. Tomar 10 ml de la solución madre y aforar a 100 ml con agua. 1 ml de esta solución equivale a 0.010 mg F.

4.4.2 Curva de Calibración

Preparar una serie de tres estándares de fluoruro, a partir de la solución estándar (10 mg F/L) y diluir a 100 ml.

ml de solución std.	mg/L F ⁻
5.0	0.50
10.0	1.00
20.0	2.00

Pipetear 25 ml de cada solución en un vaso de precipitados de 100 ml. Usando pipeta volumétrica de 25 ml agregar la solución buffer y mezclar con el agitador magnético a velocidad media.

Sumergir el electrodo en la solución, comenzando con la de menor concentración y leer el potencial desarrollado después de tres minutos o cuando se estabilice la lectura.

4.4.3 Análisis de muestra

Tomar 25 ml de muestra de agua residual con pipeta volumétrica y agregar 25 ml de solución buffer en un vaso de precipitados. Mezclar la solución a velocidad media del agitador y sumergir el electrodo en la solución. El electrodo debe permanecer en la solución por lo menos tres minutos o hasta que se estabilice la lectura. A concentraciones menores de 0.5 mg/L esperar hasta cinco minutos para obtener una lectura estable. A concentraciones altas se estabiliza rápidamente.

4.4.4 Cálculos y resultados

Usando papel semilogarítmico, graficar la concentración de fluoruro en mg/L contra el potencial desarrollado por el electrodo para cada estándar, comenzando con el de menor concentración.

Con los milivoltios obtenidos en la muestra, obtene
por interpolación la concentración de fluoruro.

5. COMPARACION ESTADISTICA DE DOS METODOS ANALITICOS

5.1 Criterios

Para realizar la comparación de dos métodos analíticos se requiere seguir algunos criterios para establecer la igualdad de los parámetros analíticos a comparar.

Estos parámetros mínimos que se deben comparar son repetibilidad, exactitud al 100% y linealidad del método.

La linealidad de un método analítico es su habilidad para asegurar que los resultados analíticos son proporcionales a la concentración de la sustancia dentro de un intervalo determinado. Este intervalo está definido por las concentraciones comprendidas entre los niveles de concentración superior e inferior de la sustancia, en la cual se ha demostrado que el método es preciso, exacto y lineal.

La exactitud es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el por ciento de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia.

Precisión es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea de producto. Usualmente se expresa en términos de desviación estándar o del coeficiente de variación. La precisión es una medida del grado de reproducibilidad y/o repetibilidad del método analítico bajo las condiciones normales de operación.

La repetibilidad es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia entre las determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones.

La reproducibilidad es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia entre las determinaciones independientes realizadas bajo condiciones diferentes.

Los criterios para establecer la igualdad de los parámetros descritos anteriormente se listan a continuación:

- Repetibilidad. En el intervalo de confianza para la razón de varianzas debe localizarse el valor de 1.
- Exactitud al 100%. En el intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del por ciento recuperado debe localizarse el valor de cero.

- Linealidad del método. En el intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del por ciento recuperado debe localizarse el valor de cero.

En el intervalo de confianza para la diferencia de la pendiente de cantidad adicionada-cantidad recuperada debe localizarse el valor de cero.

En el intervalo de confianza para la diferencia de las ordenadas al origen de la cantidad adicionada-cantidad recuperada debe localizarse el valor de cero.

5.2 Procedimiento

5.2.1 Repetibilidad. Este parámetro requiere la siguiente información:

DE₁: Desviación estándar del por ciento recuperado del método 1

DE₂: Desviación estándar del por ciento recuperado del método 2

N₁: Número de por cientos recuperados del método 1.

N₂: Número de por cientos recuperados del método 2.

Para la exactitud o linealidad del método

DE₁: Desviación estándar del por ciento recuperado del método 1

DE₂: Desviación estándar del por ciento recuperado del método 2

N₁: Número de por cientos recuperados del método 1.

N₂: Número de por cientos recuperados del método 2.

El límite superior del intervalo de confianza para la razón de varianzas (LSIC) se obtiene de la siguiente manera:

$$LSIC = \frac{DE_1^2}{DE_2^2} F$$

F = valor de la F de la distribución de Fischer con (N₁-1) grados de libertad en el numerador y (N₂-1) grados de libertad en el denominador y una probabilidad acumulada de 0.975.

El límite inferior del intervalo de confianza para la razón de varianzas (LIIC) se calcula:

$$LIIC = \frac{DE_1^2}{DE_2^2} \frac{1}{F}$$

5.2.2 Exactitud al 100% y linealidad del método. Para este parámetro si ambos métodos tienen la misma repetibilidad se requiere la siguiente información:

- R1 = Media aritmética del por ciento recuperado del método 1.
- R2 = Media aritmética del por ciento recuperado del método 2.
- N1 = Número de por cientos recuperados del método 1.
- N2 = Número de por cientos recuperados del método 2.
- DE1 = Desviación estándar del por ciento recuperado del método 1.
- DE2 = Desviación estándar del por ciento recuperado del método 2.

La desviación estándar ponderada se calcula de la siguiente manera:

$$Dep = \left(\frac{(N1-1)DE1^2 + (N2-1)DE2^2}{N1 + N2 - 2} \right)^{\%}$$

El límite superior del intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del porcentaje recuperado (LSIC), se obtiene de la siguiente manera:

$$LSIC = (R1 - R2) + t \cdot Dep \left(\frac{1}{N1} + \frac{1}{N2} \right)^{\%}$$

El límite inferior del intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del porcentaje recuperado (LIIC), se obtiene:

$$LIIC = (R1 - R2) - t \cdot Dep \left(\frac{1}{N1} + \frac{1}{N2} \right)^{\%}$$

t = valor de la t de distribución t de Student con (N1+N2-2) grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.975.

Cuando los métodos no tienen la misma repetibilidad los límites se obtienen de la siguiente manera:

$$gl = \frac{\frac{[DE1^2/N1]}{N1 + 1} + \frac{[DE2^2/N2]^2}{N2 + 1}}{\frac{[DE1^2/N1]^2}{N1 + 1} + \frac{[DE2^2/N2]^2}{N2 + 1}} - 2$$

Límite superior del intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del por ciento recuperado (LSIC)

$$LSIC = (R1 - R2) + t \left(\frac{DE1^2}{N1} + \frac{DE2^2}{N2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Límite inferior del intervalo de confianza para la diferencia de las medidas aritméticas del por ciento recuperado (LIIC)

$$LIIC = (R1 - R2) - t \left(\frac{DE1^2}{N1} + \frac{DE2^2}{N2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

t = valor de la t de la Distribución t de Student con gl. grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.925

5.2.3 Linearidad del método. Para conocer este parámetro se requiere la siguiente información:

- $\Sigma X1$ = Sumatoria de la concentración de la dilución o cantidad adicionada para el método 1.
- $\Sigma X1^2$ = Sumatoria del cuadrado de la concentración para el método 1.
- $\Sigma Y1$ = Sumatoria de la propiedad medida en el método 1.
- $\Sigma Y1^2$ = Sumatoria del cuadrado de la propiedad medida en el método 1.
- $\Sigma XY1$ = Sumatoria del producto de la concentración por la propiedad medida.
- m1 = Pendiente del método 1.
- b1 = Ordenada al origen del método 1.
- t1 = Número de diluciones o cantidades adicionadas del método 1.
- n1 = Número de replicaciones para el método 1.
- $\Sigma X2$ = Sumatoria de la concentración del método 2.
- $\Sigma X2^2$ = Sumatoria del cuadrado de la concentración del método 2.
- $\Sigma Y2$ = Sumatoria de la propiedad medida en el método 2.
- $\Sigma Y2^2$ = Sumatoria del cuadrado de la propiedad medida en el método 2.
- $\Sigma XY2$ = Sumatoria del producto de la concentración por la propiedad medida para el método 2.
- m2 = Pendiente del método 2.
- b2 = Ordenada al origen del método 2.
- t2 = Número de diluciones del método 2.
- n2 = Número de replicaciones para el método 2.

La varianza error de regresión se calcula de la siguiente forma:

$$SE^2 = \frac{(\sum Y_1^2 - m_1 \sum XY_1 - b_1 \sum Y_1) + (\sum Y_2^2 - m_2 \sum XY_2 - b_2 \sum Y_2)}{t_1 n_1 + t_2 n_2 - 4}$$

El cálculo para obtener la varianza de la diferencia de pendiente es el siguiente:

$$Sdm^2 = SE^2 \left(\frac{1}{\sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1 t_1}} + \frac{1}{\sum X_2^2 - \frac{(\sum X_2)^2}{n_2 t_2}} \right)$$

El límite superior para la diferencia de pendientes de la cantidad adicionada-cantidad recuperada, se obtiene:

$$LSIC = (m_1 - m_2) + \tau * (Sdm^2)^{1/2}$$

El límite inferior para la diferencia de pendientes de la cantidad adicionada-cantidad recuperada es:

$$LIIC = (m_1 - m_2) - \tau * (Sdm^2)^{1/2}$$

τ = valor de la t de la Distribución de t de Student con $(t_1 n_1 + t_2 n_2 - 4)$ grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.975.

Para obtener las ordenadas al origen de la cantidad adicionada-cantidad recuperada se calcula:

$$Sdo^2 = SE^2 \left(\frac{1}{n_1 t_1} + \frac{1}{n_2 t_2} + \frac{(\sum X_1)^2}{n_1^2 t_1^2 \left(\frac{\sum X_1^2 - (\sum X_1)^2}{n_1 t_1} \right)} + \frac{(\sum X_2)^2}{n_2^2 t_2^2 \left(\frac{\sum X_2^2 - (\sum X_2)^2}{n_2 t_2} \right)} \right)$$

El límite superior para la diferencia de las ordenadas
al origen de la cantidad adicionada-cantidad recuperada:

$$LSIC = (b1 - b2) + t (Sdo) \%$$

El límite inferior para la diferencia de las ordenadas
al origen de la cantidad adicionada-cantidad recuperada:

$$LIIC = (b1 - b2) - t (Sdo) \%$$

t = valor de la t de la Distribución t de Student con $(t1n1 + t2n2 - 4)$ grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.975.

6. PARTE EXPERIMENTAL

En la parte experimental se realizaron cuatro curvas de calibración para cada método, además del análisis de solución control de 1 mg F /L por triplicado y análisis de muestras de aguas residuales, con una adición de 1 mg F /L para determinar el por ciento de recuperación de los métodos.

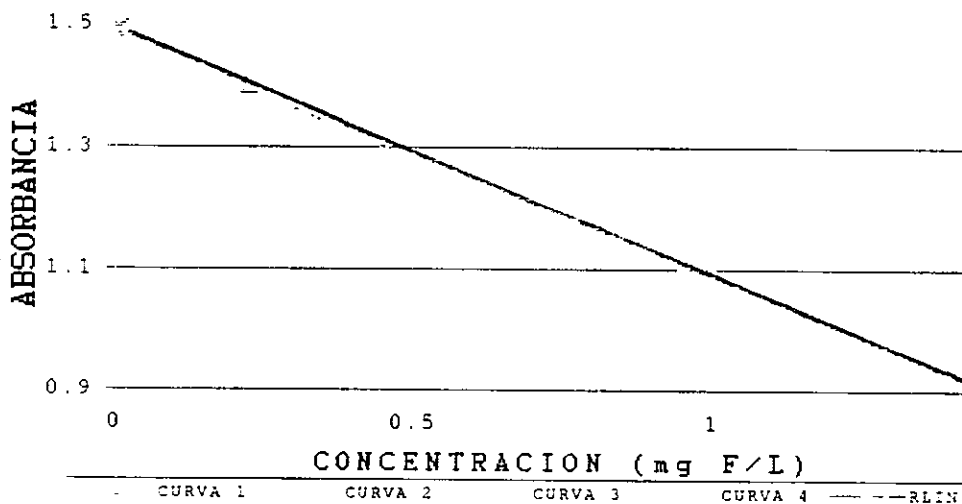
6.1 Método colorimétrico

6.1.1 Curva de calibración.

Se preparó una serie de soluciones estándar de fluoruro en un rango de concentración entre 0 y 1.4 mg F /L. por cuadruplicado, las cuales se leyeron a 25 °C. Obteniendo los siguientes valores de absorbancia:

mg F /L	Absorbancia						
0.0	1.490	/	1.481	/	1.467	/	1.479
0.2	1.418	/	1.410	/	1.405	/	1.402
0.4	1.322	/	1.323	/	1.325	/	1.323
0.8	1.165	/	1.164	/	1.169	/	1.164
1.0	1.083	/	1.084	/	1.091	/	1.084
1.4	0.931	/	0.923	/	0.927	/	0.925

CURVA DE CALIBRACION
COLORIMETRICO



A=1.48318818
B=-0.3966686603
r=-0.9997

6.1.2 Soluciones control.

Se prepararon soluciones de 1 mg F /L tomando 1 ml de solución madre de fluoruros (100 mg F /L) y aforando a 100 ml. De éstas se tomaron 50 ml y se leyeron a 25 °C. Cada solución se preparó por triplicado. Los valores de absorbancia obtenidos son los siguientes:

Solución Control	Absorbancia
1	1.040/1.039/1.044
2	1.055/1.062/1.085
3	1.087/1.092/1.097
4	1.091/1.101/1.084
5	1.077/1.071/1.068
6	1.071/1.078/1.069
7	1.071/1.070/1.054
8	1.076/1.075/1.075
9	1.074/1.076/1.081
10	1.078/1.084/1.079
11	1.052/1.063/1.055
12	1.064/1.077/1.062
13	1.066/1.064/1.074
14	1.065/1.073/1.074
15	1.054/1.081/1.063
16	0.880/1.062/1.060
17	1.052/1.059/1.047
18	1.054/1.077/1.040
19	1.040/1.047/1.061
20	1.099/1.056/1.064
21	1.038/1.071/1.057
22	1.048/1.053/1.065
23	1.038/1.038/1.041
24	1.037/1.037/1.036
25	1.031/1.033/1.034

Interpolando estos valores en la curva de calibración anterior se obtienen las siguientes concentraciones:

Solución Control	Concentración obtenida (mgF /L)	Conc. promedio (mgF /L)
1	1.117 / 1.119 / 1.107	1.114
2	1.079 / 1.061 / 1.003	1.048
3	0.998 / 0.986 / 0.973	0.986
4	0.988 / 0.963 / 1.006	0.986
5	1.024 / 1.039 / 1.046	1.036

6	1.039	/	1.046	/	1.044	1.043
7	1.039	/	1.041	/	1.081	1.054
8	1.026	/	1.029	/	1.029	1.028
9	1.031	/	1.026	/	1.013	1.023
10	1.021	/	1.006	/	1.018	1.015
11	1.087	/	1.059	/	1.079	1.075
12	1.056	/	1.049	/	1.061	1.055
13	1.051	/	1.056	/	1.031	1.046
14	1.054	/	1.034	/	1.031	1.040
15	1.081	/	1.013	/	1.059	1.051
16	1.521	/	1.061	/	1.066	1.216
17	1.087	/	1.069	/	1.099	1.085
18	1.081	/	1.023	/	1.117	1.074
19	1.117	/	1.099	/	1.064	1.093
20	0.968	/	1.076	/	1.056	1.033
21	1.122	/	1.039	/	1.074	1.078
22	1.097	/	1.084	/	1.054	1.078
23	1.122	/	1.122	/	1.114	1.119
24	1.124	/	1.124	/	1.127	1.125
25	1.139	/	1.134	/	1.132	1.135

6.1.3 Muestras adicionadas.

Se analizaron muestras de aguas residuales, de empresas de polímeros metal-mecánicas, automotrices y de servicios, tomando muestras sin adición y muestras con adición conocida. Se realizó para cada muestra la destilación preliminar. Se agregó 1 ml de solución madre de fluoruros (100 mg F /L) aforando a 100 ml para tener una adición de 1 mg F L.

Se leyeron estas muestras a 25°C obteniendo los siguientes resultados:

Muestra (absorbancia)	Muestra Adicionada (Absorbancia)
1.397	1.019
1.380	0.996
1.396	0.996
1.364	1.003
1.364	0.986
1.319	0.938
1.365	0.964
1.223	0.879
1.276	0.982
1.038	0.715
1.386	0.994
1.374	1.000

1.359	0.984
1.362	0.980
1.402	1.008
1.435	1.096
1.241	0.856
1.377	0.996

Se interpolaron los valores anteriores en la curva de calibración y se calculó el porcentaje de recuperación a partir de la siguiente ecuación

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{(MA-M)100}{A}$$

Donde:

MA muestra adicionada
M muestra
A adición

Los valores obtenidos son los siguientes:

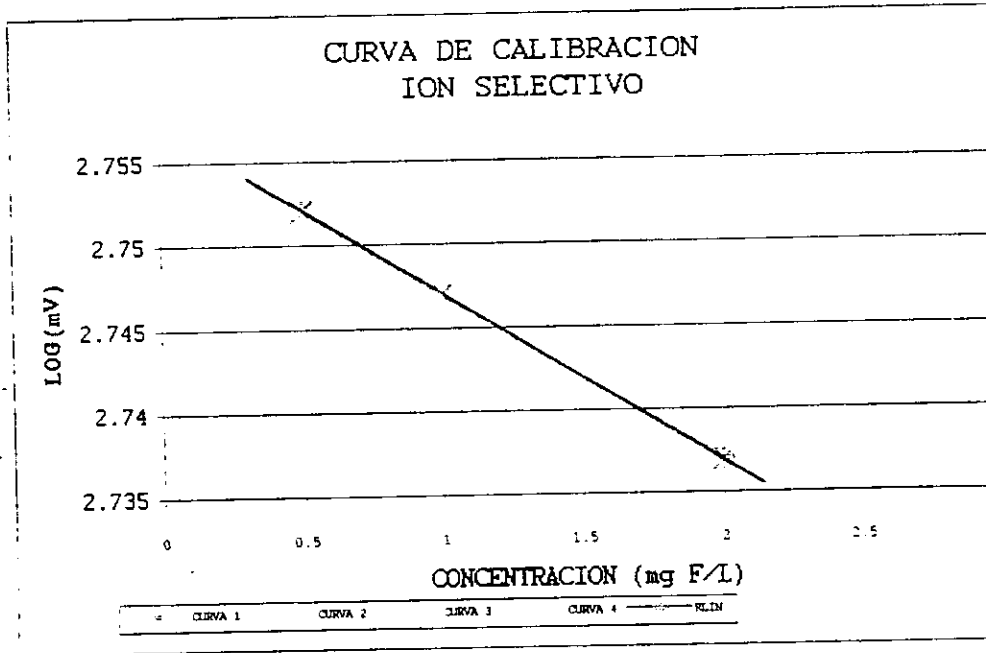
Muestra Concentración (mgF /L)	Muestra adicionada Concentración (mgF /L)	Recuperación (%)
0.217	1.170	95.30
0.260	1.228	96.80
0.220	1.228	100.80
0.300	1.210	91.00
0.300	1.253	95.30
0.414	1.374	96.00
0.298	1.308	101.0
0.656	1.523	86.70
0.522	1.263	74.10
1.122	1.937	81.50
0.245	1.233	98.80
0.275	1.218	94.30
0.313	1.258	94.50
0.305	1.268	96.30
0.205	1.198	99.30
0.121	0.976	85.50
0.611	1.581	97.00
0.268	1.228	96.00

6.2 Método del electrodo de ion selectivo.

6.2.1 Curva de calibración.

Se prepararon soluciones estándar de 0.5, 1.0 y 2.0 mg F/L realizando la curva de calibración cuatro veces. Se agregaron 25 ml de buffer y se determinó el potencial. Los valores obtenidos son los mv siguientes:

mg F /L	mV	log (mV)
0.5	565/565/566/565	2.752/2.752/2.753/2.752
0.75	561/561/562/562	2.749/2.749/2.750/2.750
1.00	557/558/558/558	2.746/2.747/2.747/2.747
1.25	554/554/554/554	2.744/2.744/2.744/2.744
1.50	552/552/552/553	2.742/2.742/2.742/2.743
1.75	549/549/548/549	2.739/2.739/2.738/2.739
2.00	546/545/547/547	2.737/2.736/2.738/2.738



A = 2.757125
 B = -0.009964285714
 r = -0.9960

6.2.2 Soluciones control.

De las soluciones de 1 mgF⁻/L preparadas para el método colorimétrico se tomaron 25 ml. se les agregaron 25 ml de buffer y se leyeron. Los valores obtenidos son los siguientes:

Solución Control	mV
	560/562/562
1	558/559/558
2	558/557/558
3	556/559/558
4	559/561/563
5	561/559/559
6	560/560/561
7	561/562/562
8	561/560/560
9	560/561/561
10	561/561/560
16	560/560/560
11	562/562/560
12	556/550/553
13	555/554/556
14	555/556/556
15	556/557/557
17	557/558/556
18	557/557/558
19	556/557/558
20	558/558/557
21	557/558/558
22	558/559/558
23	558/560/559
24	558/560/559
25	

Se interpolaron estos valores en la curva de calibración para el método del electrodo del ión selectivo, obteniendo los siguientes valores:

Muestra	Concentración (mgF ⁻ /L)	Conc. Promedio (mgF ⁻ /L)
1	0.905/0.745/0.745	0.798
2	1.056/0.975/1.056	1.029
3	1.056/1.136/1.056	1.083
4	1.056/0.975/1.056	1.029
5	0.975/0.825/0.665	0.822
6	0.825/0.975/0.975	0.925
7	0.905/0.905/0.825	0.878

8	0.975/0.975/0.825	0.925
9	0.825/0.905/0.905	0.878
10	0.905/0.825/0.825	0.852
11	0.825/0.825/0.905	0.852
12	0.905/0.905/0.905	0.905
13	0.745/0.745/0.905	0.798
14	1.216/1.682/1.447	1.448
15	1.297/1.367/1.216	1.293
16	1.297/1.216/1.216	1.243
17	1.216/1.136/1.136	1.163
18	1.136/1.056/1.216	1.136
19	1.136/1.136/1.056	1.147
20	1.216/1.136/1.056	1.136
21	1.056/1.056/1.056	1.083
22	1.136/1.056/1.056	1.083
23	1.056/0.975/1.056	1.029
24	1.056/0.905/0.975	0.979
25	1.056/0.905/0.975	0.979

6.2.3 Muestras adicionadas.

Se analizaron las mismas muestras de aguas residuales que para el método colorimétrico, sin destilar y usando una adición de 1 mg F/L para la muestra adicionada, al igual que para el método colorimétrico, obteniendo los siguientes valores de mV.

Muestra (mV)	Log (mV)	Muestra adicionada (mV)	Log (mV)
568.2	2.7545	555.8	2.7449
566.1	2.7529	554.5	2.7439
568.5	2.7547	557.4	2.7462
568.3	2.7546	557.4	2.7462
563.2	2.7507	550.3	2.7410
568.3	2.7546	555.6	2.7448
567.8	2.7542	555.3	2.7446
561.7	2.7495	552.5	2.7423
562.5	2.7501	553.6	2.7432
555.1	2.7444	545.8	2.7370
567.9	2.7543	555.8	2.7449
568.3	2.7546	556.3	2.7453
565.9	2.7528	554.5	2.7439
566.4	2.7531	555.0	2.7443
565.2	2.7522	554.1	2.7436
567.7	2.7541	556.0	2.7451
561.0	2.7490	550.3	2.7406
568.2	2.7545	555.9	2.7450

Los datos anteriores se interpolaron en la curva de calibración del método y se determinó el por ciento de recuperación con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{(MA - M)100}{A}$$

Donde:

MA muestra adicionada
M muestra
A adición

Los valores obtenidos son los siguientes:

Muestra Concentración (mgF · /L)	Muestra adicionada Concentración (mgF · /L)	Recuperación (%)
0.263	1.227	96.4
0.424	1.327	90.3
0.243	1.096	85.3
0.253	1.096	84.3
0.645	1.618	97.4
0.253	1.237	98.4
0.294	1.260	96.6
0.765	1.488	72.3
0.705	1.397	69.2
1.277	2.020	74.3
0.284	1.227	94.3
0.263	1.187	92.4
0.434	1.327	89.3
0.404	1.287	88.3
0.494	1.357	86.3
0.304	1.207	90.3
0.815	1.658	84.3
0.263	1.217	95.4

7. COMPARACION ESTADISTICA

7.1 Soluciones control

A continuación se listan las concentraciones obtenidas de los dos métodos realizados.

METODO COLORIMETRICO		METODO DEL ION SELECTIVO	
1.114	1.216	0.798	0.798
1.048	1.051	1.029	1.448
0.986	1.085	1.083	1.293
0.986	1.074	1.029	1.243
1.036	1.093	0.822	1.163
1.043	1.033	0.925	1.136
1.054	1.078	0.878	1.147
1.028	1.078	0.925	1.136
1.015	1.119	0.878	1.083
1.075	1.125	0.852	1.083
1.055	1.135	0.852	1.029
1.046	1.132	0.905	0.979
1.040			0.979

N1=25

N2=25

DE1=0.05005037462

DE2=0.1615258543

R1=1.0698

R2=1.01972

7.1.1 Repetibilidad

- Límite superior del intervalo de confianza.

$$LSIC = \frac{DE1^2}{DE2^2} \cdot 1.2F$$

F= Valor de la F de distribución de Fischer con (N1-1) grados de libertad en el numerador y (N2-1) grados de libertad en el denominador, y una probabilidad acumulada de 0.975

$$g1 = \frac{N1-1}{N2-1} = \frac{25-1}{25-1} = \frac{24}{24}$$

$$F(24/24, 0.975) = 2.27$$

$$LSIC = \frac{(0.05005037462)^2}{(0.1615258543)^2} \cdot 2.27$$

$$LSIC = 0.2179497769$$

-Límite inferior del intervalo de confianza.

$$LSIC = \frac{DE1^2}{DE2^2} \cdot \frac{1}{F}$$

$$LIIC = 0.04229652756$$

$$LIIC < LSIC < 1$$

En el intervalo de confianza no se localiza en valor de 1. por lo tanto los métodos no tienen la misma repetibilidad.

7.1.2 Exactitud al 100%

Como no tienen la misma repetibilidad se calcula de la siguiente manera:

$$g.1. = \frac{\left[\frac{DE1^2}{N1} + \frac{DE2^2}{N2} \right]^2}{\left(\frac{DE1^2}{N1} \right)^2 + \left(\frac{DE2^2}{N2} \right)^2} - 2$$

$$g.1. = \frac{\left[\frac{(0.05005037462)^2}{25} + \frac{(0.1615258543)^2}{25} \right]^2}{\left(\frac{(0.05005037462)^2}{25} \right)^2 + \left(\frac{(0.1615258543)^2}{25} \right)^2} - 2$$

$$g.1. = 28.94 \longrightarrow 29$$

t. = Valor de la Distribución t de Student con g.1. grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.975.
t (29; 0.975) = 2.045

- Límite superior del intervalo de confianza para la diferencia de las medidas aritméticas del porcentaje recuperado.

$$LSIC = (R1 - R2) + t \sqrt{\frac{DE1^2}{N1} + \frac{DE2^2}{N2}}$$

$$LSIC = (1.0698 - 1.01972) + 2.045 \left[(0.05005037462)^2 / 25 + (0.1615258543)^2 / 25 \right]^{1/2}$$

$$LSIC = 0.05008 + 0.06916290569$$

$$LSIC = 0.1192429057$$

-Límite inferior del intervalo de confianza para la diferencia de las medidas aritméticas del por ciento recuperado.

$$LIIC = (R1 - R2) - t \sqrt{\frac{DE1^2}{N1} + \frac{DE2^2}{N2}}$$

$$LIIC = 0.05008 - 0.06916290569$$

$$LIIC = -0.01908290569$$

7.2 Linearidad del método.

Se interpolaron los valores de absorbancia y mV obtenidos en las curvas para determinar la concentración de cada punto de concentración.

METODO COLORIMETRICO		METODO DEL ION SELECTIVO	
mg F ⁻ /L adic	mg F ⁻ /L recup	mg F ⁻ /L adic	mg F ⁻ /L recup
0.000	0.010	0.500	0.514
0.000	-0.017	0.500	0.514
0.000	0.005	0.500	0.413
0.000	0.040	0.500	0.514
0.200	0.204	1.000	1.016
0.200	0.164	1.000	1.016
0.200	0.184	1.000	1.016
0.200	0.197	1.000	1.016
0.400	0.403	2.000	2.019
0.400	0.406	2.000	2.120
0.400	0.403	2.000	1.919
0.400	0.398	2.000	1.919
0.800	0.804		
0.800	0.802		
0.800	0.804		
0.800	0.792		
1.000	1.006		
1.000	1.009		
1.000	1.006		
1.000	0.988		
1.400	1.407		
1.400	1.392		
1.400	1.412		
1.400	1.402		

METODO COLORIMETRICO

X1=15.2
 $\Sigma X1^2=15.2$
 $\Sigma Y1=15.221$
 $\Sigma Y1^2=15.249507$
 $\Sigma XY1=11.4002$
 $t1=4$
 $n1=6$
 $m1=1.00166866$
 $b1=-1.81818183E-4$

METODO DEL ION SELECTIVO

X2=14.0
 $\Sigma X2^2=21.0$
 $\Sigma Y2=13.996$
 $\Sigma Y2^2=21.028064$
 $\Sigma XY2=15.748$
 $t2=4$
 $n2=3$
 $m2=1.000035714$
 $b2=-0.000375$

- Varianza error de regresión.

$$SE^2 = \frac{(\Sigma Y1^2 - m1 \Sigma XY1 - b1 \Sigma Y1) + (\Sigma Y2^2 - m2 \Sigma XY2 - b2 \Sigma Y2)}{t1 \cdot n1 + t2 \cdot n2 - 4}$$

$$SE^2 = \frac{15.249507 - 1.00166866 \cdot 15.2226 - (-1.81818183E-4) \cdot 15.221}{4(6) + 4(3) - 4} +$$

$$+ \frac{(21.028064 - 1.000035714 \cdot 20.9955 - (-0.000375 \cdot 13.996))}{4(6) + 4(3) - 4}$$

$$SE^2 = \frac{4.273110853E-3 + 0.0370526668}{32} = 1.291743052E-3$$

- Varianza de la diferencia de pendientes.

$$Sdm^2 = SE^2 \left(\frac{1}{X1^2 - (X1)^2/n1t1} + \frac{1}{X2^2 - (X2)^2/n2t2} \right) =$$

$$Sdm^2 = 0.0012917430 \left(\frac{1}{15.2 - (15.2)^2/(6 \cdot 4)} + \frac{1}{21.0 - (14.0)^2/(3 \cdot 4)} \right)$$

$$Sdm^2 = 1.291743052E-3 (0.3937115516) = 5.085741613E-4$$

- Límite superior para la diferencia de pendientes de la cantidad adicionada -cantidad recuperada.

$$LSIC = (m1 - m2) + t (Sdm^2)^{1/2}$$

t=Valor de la t de Distribución t de Student con $(t1n1+t2n2-4)$ grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.975.

$$g.l.=t1n1+t2n2-4=4(6)+4(3)-4=32$$

$$t(32; 0.975)=1.960$$

$$LSIC=(1.00166866-1.000035714) + 1.960(5.085741613E - 4) \%$$

$$LSIC=0.001632946 + 0.04420111422 = 0.04583406022$$

- Límite inferior para la diferencia de pendientes de la cantidad adicionada-cantidad recuperada.

$$LIIC=(m1-m2) - (Sdm^2) \%$$

$$LIIC= 0.001632946 - 0.04420111422 = -0.0425683406822$$

- Varianza de la diferencia de ordenadas.

$$Sdo^2=SE^2 \left(\frac{1}{n1t1} + \frac{1}{n2t2} + \frac{(X1)^2}{n1^2t1^2[X1^2-(X1)^2/n1t1]} + \frac{(X2)^2}{n2^2t2^2[X2^2-(X2)^2/n2t2]} \right)$$

$$Sdo^2=1.291743E-3 \left[\frac{1}{6(4)} + \frac{1}{3(4)} + \frac{(15.2)^2}{(6)^2(4)^2 \left(15.2 - \frac{(15.2)^2}{6(4)} \right)} + \frac{(14.0)^2}{(3)^2(4)^2 \left(21.0 - \frac{(14.0)^2}{3(4)} \right)} \right]$$

$$Sdo^2=1.291743052E-3(0.125+0.07196969697+0.291667)=6.31192E-4$$

- Límite superior para la diferencia de las ordenadas al origen de la cantidad adicionada - cantidad recuperada.

$$LSIC=(b1 - b2) + t (Sdo^2) \%$$

$$LSIC=(-1.81818183E-4 + 0.000375)+1.96(6.3119E-4) \%$$

$$LSIC = 1.93181817E-4 + 0.04924215266 = 0.04943533448$$

- Límite inferior para la diferencia de las ordenas al origen de la cantidad adicionada - cantidad recuperada.

$$LIIC = (b1 - b2) - t (Sdo^2) \%$$

$$LIIC = 1.93181817E-4 - 0.04924215266 = - .0490489784$$

7.3 Muestras

A continuación se listan los % de recuperación de las muestras analizadas con los dos métodos.

METODO COLORIMETRICO			METODO DEL ION SELECTIVO		
95.3	101.0	94.5	96.4	96.6	89.3
96.8	86.7	96.3	90.3	72.3	88.3
100.8	74.1	99.3	85.3	69.2	86.3
91.0	81.5	85.5	84.3	74.3	90.3
95.3	98.8	97.0	97.5	94.3	84.3
96.0	94.3	96.0	98.4	92.4	95.4

N1= 18
DE1=7.109581129
R1=93.34444

N2= 18
DE2=8.725217004
R2=88.0666667

7.3.1. Repetibilidad.

- Límite superior del intervalo de confianza.

$$LSIC = \frac{DE1^2}{DE2^2} \cdot F$$

$$1.2.1$$

F = Valor de la F de Distribución de Fischer con (N1-1) grados de libertad en el numerador y (N2-1) grados de libertad en el denominador, y una probabilidad acumulada de 0.975.

$$g.1. = (N1-1)/(N1-1) = (18-1)/(18-1) = 17/17$$

$$F = 2.68$$

$$LSIC = \frac{(7.109581129)^2}{(8.725217004)^2} \cdot 2.68$$

$$LSIC = 2.183748257$$

- Límite inferior del intervalo de confianza.

$$LIIC = \frac{DE1^2}{DE2^2} \cdot \frac{1}{F}$$

$$LIIC = 0.3040415818$$

$$LIIC < 1 < LSIC$$

- En el intervalo de confianza se localiza el valor de 1. por lo tanto los métodos tienen la misma repetibilidad.

7.3.2 Exactitud al 100%.

- Desviación estándar ponderada.

$$Dep = \left(\frac{(N1-1)DE1^2 + (N2-1)DE2^2}{1.2.1.1.1.1.1.1.1 \quad N1 + N2 - 2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Dep = \left(\frac{(18-1)(7.1095811291)^2 + (18-1)(8.72527004)^2}{18 + 18 - 2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Dep = 7.95850349$$

- Límite superior del intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del por ciento recuperado.

$$LSIC = (R1 - R2) + t \text{ Dep } (1/N1 + 1/N2)^{\frac{1}{2}}$$

t = Valor de la Distribución t de Student con (N1+N2-2) grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.975.

$$t(34, 0.975) = 2.036$$

$$LSIC = (93.34444 - 88.06667) + 2.036(7.95850349)(1/18 + 1/18)^{\frac{1}{2}}$$

$$LSIC = 5.277777 + 5.401171035 = 10.67894881$$

- Límite inferior del intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del por ciento recuperado.

$$LIIC = (R1 - R2) - t \text{ Dep } (1/N1 + 1/N2)^{\frac{1}{2}}$$

$$LIIC = 5.277777 - 5.401171035 = -0.123393265$$

7.4 Resultados

Los valores obtenidos en cada caso y los criterios mínimos a cumplir son los siguientes:

A) REPETIBILIDAD.

Para que los dos métodos tengan la misma repetibilidad en el intervalo de confianza para la razón de varianzas debe localizarse el valor de 1.

Para el análisis de soluciones control, los límites de los intervalos de confianza son:

$$LSIC = 0.217949$$

$$LIIC = 0.0422965$$

por lo que para este caso no tienen la misma repetibilidad.

Para el análisis de las muestras de aguas residuales los intervalos de confianza son:

$$LSIC = 2.183748257$$

$$LIIC = 0.3040415818$$

por lo tanto para este caso si tienen la misma repetibilidad.

B) EXACTITUD AL 100%.

Para que los dos métodos sean equivalentes en el intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del por ciento recuperado, debe localizarse el valor de cero.

Para el análisis de soluciones control los límites de los intervalos de confianza son:

$$LSIC = 0.1192429$$

$$LIIC = -0.0890829$$

por lo tanto, para este caso los métodos son equivalentes.

Para el análisis de las muestras de aguas residuales los intervalos de confianza son:

LSIC = 10.67894881

LIIC = -0.123393265

por lo tanto, los métodos son equivalentes.

C) LINEARIDAD DEL METODO.

Para que los dos métodos sean equivalentes en el intervalo de confianza para la diferencia de las medias aritméticas del por - 36 -ciento recuperado debe localizarse el valor de cero. En el intervalo de confianza para la diferencia de la pendiente debe localizarse el valor de cero. En el intervalo de confianza para la diferencia de las ordenadas al origen debe localizarse el valor cero.

Para el intervalo de confianza de la diferencia de las pendientes, se obtuvieron los siguientes valores:

LSIC = 0.04583406022

LIIC = -0.04256816822

Para el intervalo de confianza de la diferencia de las ordenadas, se obtuvieron los siguientes valores:

LSIC = 0.04943533448

LIIC = -0.04904897084

Se cumple con los criterios, por lo tanto los métodos son equivalentes.

8. COMPARACIONES

8.1 COMPARACION EN RIESGO

8.1.1 Método colorimétrico del SFADNS.

El método colorimétrico para agua residual requiere de la destilación de la muestra. En dicha destilación se utiliza una gran cantidad de ácido sulfúrico calentado hasta una temperatura de 180°C. lo cual lleva cierto riesgo para el analista por proyecciones por calentamiento localizado.

8.1.2 Método del electrodo de ion selectivo

Se utiliza ácido acético al preparar la solución buffer el cual es un ácido débil.

Los otros reactivos que se emplean en este método a la concentración en que se utilizan no son de riesgo.

8.2. COMPARACION EN COSTO POR MUESTRA

Al hacer la comparación de los dos métodos por su costo, se debe tomar en cuenta, la inversión inicial y el costo por muestra.

8.2.1 Inversión inicial.

8.2.1.1 Método colorimétrico.

Para este método se requiere un espectrofotómetro visible. Este equipo se puede utilizar además para otros métodos colorimétricos, por lo que el costo se compensa con la cantidad de muestras y parámetros a analizar.

Además se requiere un termómetro con rango de 0 a 200°C para medir la temperatura de las muestras de aguas residuales a realizar la destilación. También se requiere un equipo de destilación.

8.2.1.2 Método del electrodo de ion selectivo.

En este método se utiliza un potenciómetro o un medidor de pH con escala en milivoltios, el cual se puede utilizar para determinar otros iones y medir pH.

Se requiere un electrodo de ion selectivo, el cual puede ser combinado, evitando tener que usar un electrodo de referencia. Además se utiliza un agitador magnético.

8.2.2 Costo por muestra

8.2.2.1 Método colorimétrico

Los costos de los reactivos que se requieren fueron obtenidos entre Julio y Agosto de 1996 y se tomo un promedio de los diferentes proveedores:

- Reactivo HACH de SFADNS con 500 ml \$197.60.
- Acido sulfúrico con 2.5 Lt \$160.00
- Agua tridestilada con 19 Lt \$68.00

El reactivo SFADNS se utiliza para 90 muestras aproximadamente y el ácido se reutiliza hasta que presenten interferencias los destilados. Por lo general el ácido para la destilación se renueva cada 20 ó 30 muestras, dependiendo de que tan sucias estén.

El costo total por muestra es aproximadamente de \$4.50.

8.2.2.2 Método del electrodo de ion selectivo.

Los costos de los reactivos fueron obtenidos entre Julio y Agosto de 1996 tomando un promedio.

- Acido acético glacial 2.5 Lt \$139.00
- Cloruro de sodio 500 g \$66.60
- Citrato de sodio dihidratado 500 g \$113.00
- Hidróxido de sodio 500 g \$109.00

El costo del buffer es de aproximadamente \$58.00 por litro y se utiliza para 35 muestras, por lo que el costo por muestra es de \$1.45.

8.3. COMPARACION EN TIEMPO DE ANALISIS

8.3.1 Método colorimétrico

Para aguas residuales el tiempo en que se realiza la determinación es de 1½ a 2 horas, ya que la destilación se realiza en 1 ó 1.5 horas dependiendo de la muestra y aproximadamente 20 minutos para tomar la alícuota de la muestra y ajustar la temperatura, agregar el SFADNS y leer.

8.3.2 Método del electrodo de ion selectivo

Para este método se requieren de 20 a 30 minutos para tomar la alícuota de la muestra, agregar el buffer, y leer los milivoltios.

8.4. COMPARACION EN MANEJO

8.4.1 Método colorimétrico.

Se utilizan 300 ml de muestra de agua residual para realizar la destilación y 50 ml de muestra destilada para desarrollo de color. Además se requiere mayor cantidad de material para tomar la alícuota de muestra, ya sea destilada o sin destilar, el equipo de destilación y material utilizado para el desarrollo de color.

Dentro del equipo utilizado se requiere un termómetro para ajustar la temperatura de la muestra a la de la curva de calibración.

El espacio requerido por muestra debe ser lo suficientemente grande para tener el equipo de destilación, en los casos que se requiere, además de un espectrofotómetro una parrilla de calentamiento o un baño de agua fría para ajustar la temperatura de las muestras

8.4.2 Método del electrodo del ion selectivo

Se utilizan 25 ml de muestra para determinar los milivoltios. El material que se requiere por muestra es un vaso de precipitados y una piteta volumétrica.

El espacio requerido es el necesario para tener un potenciómetro y un agitador magnético.

9. CONCLUSIONES

Se observa con los resultados obtenidos que los métodos son equivalentes estadísticamente hablando, por lo que no hay diferencias en cuanto a los resultados obtenidos en las muestras analizadas.

En cuanto a la diferencia en el costo por muestra, comparando los dos métodos se obtiene una diferencia de \$3.05.

Al comparar el tiempo que se requiere de análisis por muestra se observa que es menor para el método del ion selectivo, en tanto que por el método colorimétrico se requiere más tiempo para llevar a cabo la destilación de la muestra y el desarrollo de color. También se observa que se requiere mayor espacio para el material ocupado en el método colorimétrico que para el de ion selectivo.

Los riesgos en el manejo de muestras y la generación de residuos es mayor en el método colorimétrico por la mayor cantidad de ácido utilizado y el peligro de que se proyecte este si no se agita perfectamente la mezcla de destilación, además del reactivo SFADNS, el cual es corrosivo y tóxico.

En cuanto a las muestras analizadas por el método de ion selectivo se utiliza la solución buffer, la cual contiene un ácido débil, que al mezclarse con la muestra, genera una menor cantidad de residuos tóxicos.

Por lo expuesto anteriormente se observan ventajas en el uso de la técnica del electrodo de ion selectivo sobre el método espectrofotométrico en el análisis de F en agua residual.

Ambos métodos para el análisis de fluoruro en agua residual han sido evaluados y aprobados por organismos internacionales competentes en estudios de agua.

Se espera que este trabajo desarrollado en condiciones de trabajo en México contribuya para la adopción de la técnica del electrodo de ion selectivo como alternativa en el análisis de agua residual por los organismos nacionales reguladores de metodologías para el análisis de agua.

10. BIBLIOGRAFIA

- American Society for testing and material. Annual book of ASTM standards. Section 11: Water and Enviromental technology. Test methods for fluoride ion in water. Designation D1179-93. Editorial STAFF. Philadelphia, 1994.
- American Public Health Association. America Water Works Association. Water Pollution Control Federation.. Standard methods for the examination of water and wastewater. 4500-1 Fluoride. 18th Edition. Washington D.C.. 1992.
- Bellarck, Ervin and Schouboe, P.J. Rapid photometric determination of fluoride in water. Use of sodium 2-(p-sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphtalene-3,6-disulfonatezirconium lake. Analitical Chemistry. Vol. 30. No. 12. december 1958.
- Braum, Robert D. Introduction to instrumental analysis. McGraw-Hill. U.S.A., 1987.
- Comité de elaboración de guías oficiales de validación de l. Dirección General de Control de Insumos para la Salud, S.S.A. Dirección General de Control de Insumos para la Salud, S.S.A. Cámara Nacional de la Industria Farmacéutica. Comité de Validación de Métodos Analíticos del Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos. Métodos Analíticos de Validación.
- EPA-600/4/79/020. USEPA. EMSL. Methods for the Chemical Analysis of water and wastes. 1979.
- Frant, Martín S. and Ross, James W. Jr. Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode. Determination of fluoride in water supplies. Analytical Chemistry. Vol. 40. No. 7. June 1968.
- ISO/DIS/5667/3 Water Quality-Sampling part 3: Guidance on the preservation and handling of samples. 1984.
- Kemmer, Frank N. Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Editorial McGraw-Hill. México, 1982.

-
- Kenneth A. Chemical Analysis. Editorial Robinson Little, Braun and Company. U.S.A., 1987.

 - Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. NMX-AA-77-1982. Análisis de agua-Determinación de Fluoruros. México. 1982.

 - Willard. H:H.: Lynne. L. M. Métodos Instrumentales de análisis. Grupo Editorial Iberoamericana. México. 1991.