



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE IONES Cl^- , F^- , K^+ Y Na^+ EN
BEBIDAS COMERCIALES DE TIPO HIDRATANTES
Y DIETÉTICAS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA DE ALIMENTOS
P R E S E N T A
ALEX MARÍA DANIELA FLORES CALDERÓN



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: FEDERICO GALDEANO BIENZOBAS
VOCAL: JOSE DE JESUS GARCIA VALDES
SECRETARIO: MARTHA PATRICIA GARCIA CAMACHO
1er. SUPLENTE: FABIOLA GONZALEZ OLGUIN
2do. SUPLENTE: LILIA DEL CARMEN LOPEZ SERRANO

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Química Analítica,
Anexo 3D. Facultad de Química (Ciudad Universitaria).

ASESOR

Dra. Martha Patricia García Camacho

SUSTENTANTE

Alex María Daniela Flores Calderón

AGRADECIMIENTOS:

Al Proyecto PAPIME PE202906 "Determinación selectiva de iones en alimentos aplicada a la enseñanza y a la evaluación sensorial" de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por el apoyo otorgado.

Al Subprograma 127 "Formación Básica en Investigación" del Departamento de Superación Académica de Facultad de Química, UNAM por la beca asignada.

A la Dra. Martha Patricia García Camacho por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por su atención y asesoría.

AGRADECIMIENTOS:

A mí madre:

Porque gracias a su apoyo incondicional e infinitas oraciones a hecho posible este sueño, sin ella jamás lo hubiese logrado. Mamá eres lo más importante para mí, te amo!!!

A mis hermanos:

Esto es gracias a su sacrificio. Los quiero mucho!!!

Edgar:

Gracias por estar conmigo, por tus consejos y por las cosas que hemos compartido.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, GRACIAS!

MÉXICO, PUMAS, UNIVERSIDAD!!

ÍNDICE

	Pág.
I. INTRODUCCIÓN	1
II. GENERALIDADES	5
II.1 Los minerales y su clasificación.....	6
II.2 Cloruro, Fluoruro, Potasio y Sodio.....	7
II.2.1 Propiedades fisicoquímicas.....	7
II.2.2 Funciones en el organismo.....	8
II.2.3 Deficiencias.....	10
II.2.4 Metabolismo.....	11
II.2.5 Fuentes.....	12
II.2.6 Ingesta Diaria Recomendada (IDR).....	12
II.3 Bebidas no alcohólicas.....	14
II.3.1 Características de las bebidas no alcohólicas.....	14
II.3.2 Tipos de bebidas no alcohólicas.....	15
II.4 Métodos para la determinación de Cl^- , F^- , K^+ y Na^+ en alimentos.....	17
II.5 Potenciometría. Medición selectiva de iones.....	20
II.5.1 Funcionamiento de los electrodos selectivos de iones.....	21
II.5.1.1 Clasificación.....	25
II.5.2 Aplicaciones.....	26
II.6 Espectroscopía. Fotometría de flama.....	30
II.6.1 Principios de la fotometría de flama.....	31
II.6.1.1 Interferencias.....	33
II.7 Validación de métodos analíticos.....	34
III. PARTE EXPERIMENTAL	36
III.1 Materiales.....	37
III.1.1 Reactivos.....	37
III.1.2 Equipos.....	37
III.1.3 Disoluciones estándar.....	38

ÍNDICE

III.1.4 Muestras.....	38
III.2 Métodos.....	40
III.2.1 Evaluación del sistema ISE (Ion Selective Electrode).....	40
III.2.1.1 Estabilización de los electrodos.....	40
III.2.1.2 Linealidad por Estándar Externo (E.E).....	40
III.2.1.2.1 Sodio, Potasio y Cloruros.....	40
III.2.1.2.2 Fluoruros.....	41
III.2.1.3 Linealidad por Adiciones estándar.....	41
III.2.1.3.1 Sodio, Potasio y Cloruros.....	41
III.2.1.4 Precisión.....	42
III.2.1.4.1 Reproducibilidad por Estándar Externo.....	42
III.2.1.4.2 Reproducibilidad por Adiciones Estándar.....	42
III.2.1.4.3 Mediciones por Estándar Externo.....	43
III.2.1.4.4 Reproducibilidad en las mediciones por E.E.....	43
III.2.1.4.5 Mediciones por Adiciones Estándar.....	43
III.2.1.4.6 Reproducibilidad en las mediciones por A.E.....	44
III.2.1.5 Límites de detección.....	44
III.2.2 Evaluación del método ISE.....	45
III.2.2.1 Linealidad por Adiciones Estándar.....	45
III.2.2.1.1 Sodio, Potasio y Cloruros.....	45
III.2.2.2 Precisión.....	46
III.2.2.2.1 Reproducibilidad por Estándar Externo.....	46
III.2.2.2.2 Mediciones por Estándar Externo.....	46
III.2.2.2.3 Reproducibilidad en las mediciones por E.E.....	47
III.2.2.2.4 Mediciones por Adiciones Estándar.....	47
III.2.2.2.5 Reproducibilidad en las mediciones por A.E.....	47
III.2.3 Evaluación del sistema por flamometría.....	48
III.2.3.1 Linealidad por Estándar Externo.....	48

ÍNDICE

III.2.3.1.1 Sodio.....	48
III.2.3.1.2 Potasio.....	48
III.2.3.2 Límites de detección.....	48
III.2.3.3 Precisión.....	49
III.2.3.3.1 Reproducibilidad por Estándar Externo.....	49
III.2.3.3.2 Mediciones por Estándar Externo.....	49
III.2.3.3.3 Reproducibilidad en las mediciones por E.E.....	49
III.2.4 Evaluación del método por flamometría.....	50
III.2.4.1 Precisión del método.....	50
III.2.4.1.1 Mediciones en muestras por Estándar Externo.....	50
III.2.4.1.2 Reproducibilidad en las mediciones por E.E.....	50
III.2.5 Determinación de iones en las muestras.....	51
III.2.5.1 ISE.....	51
III.2.5.1.1 Estándar Externo.....	51
III.2.5.1.2 Adiciones Estándar.....	51
III.2.5.2 Flamometría.....	52
III.2.5.2.1 Estándar Externo.....	52
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
IV.1 Evaluación del sistema ISE.....	54
IV.1.1 Linealidad por Estándar Externo (E.E).....	54
IV.1.1.1 Sodio, Potasio, Cloruros y Fluoruros.....	54
IV.1.2 Linealidad por Adiciones estándar.....	56
IV.1.2.1 Sodio, Potasio y Cloruros.....	56
IV.1.3 Precisión.....	58
IV.1.3.1 Reproducibilidad por Estándar Externo.....	58
IV.1.3.2 Reproducibilidad por Adiciones Estándar.....	59
IV.1.3.3 Mediciones por Estándar Externo.....	60
IV.1.3.4 Reproducibilidad en las mediciones por E.E.....	61

ÍNDICE

IV.1.3.5 Mediciones por Adiciones Estándar.....	62
IV.1.3.6 Reproducibilidad en las mediciones por A.E.....	63
IV.1.4 Límites de detección.....	64
IV.2 Evaluación del método ISE.....	65
IV.2.1 Linealidad por Adiciones Estándar.....	65
IV.2.1.1 Sodio, Potasio y Cloruros.....	65
IV.2.2 Precisión.....	68
IV.2.2.1 Reproducibilidad por Estándar Externo.....	68
IV.2.2.2 Mediciones por Estándar Externo.....	69
IV.2.2.3 Reproducibilidad en las mediciones por E.E.....	70
IV.2.2.4 Mediciones por Adiciones Estándar.....	70
IV.2.2.5 Reproducibilidad en las mediciones por A.E.....	71
IV.3 Evaluación del sistema por flamometría.....	73
IV.3.1 Linealidad por Estándar Externo.....	73
IV.3.1.1 Sodio y Potasio.....	73
IV.3.2 Límites de detección.....	74
IV.3.3 Precisión.....	75
IV.3.3.1 Reproducibilidad por Adiciones Estándar.....	75
IV.3.3.2 Mediciones por Estándar Externo.....	75
IV.3.3.3 Reproducibilidad en las mediciones por E.E.....	76
IV.4 Evaluación del método por flamometría.....	77
IV.4.1 Precisión del método.....	77
IV.4.1.1 Mediciones en muestras por Estándar Externo.....	77
IV.4.1.2 Reproducibilidad en las mediciones por E.E.....	78
IV.5 Determinación de iones en las muestras.....	80
V. CONCLUSIONES.....	88
VI. BIBLIOGRAFÍA.....	91
ANEXOS.....	96

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

Día a día las ciencias médico-biológicas comprueban la correlación que existe entre la salud y la alimentación. Debido a esto, en nuestros tiempos se elaboran gran cantidad de alimentos y bebidas no alcohólicas que presentan modificaciones en su composición, ya sea por disminución, por eliminación o por adición de nutrimentos, con la finalidad de contribuir a evitar deficiencias y prevenir excesos perjudiciales para la salud. Los macro y los micronutrimentos se requieren en cantidades suficientes y en forma disponible para mantener un buen estado de salud. Dentro de este último grupo se encuentran los minerales, los cuales son necesarios para el organismo en proporciones muy pequeñas, desempeñando cada uno de ellos una función específica en el organismo. Los síntomas causados por la deficiencia de los iones en el organismo Cl^- , F^- , K^+ y Na^+ difícilmente llegan a manifestarse, ya que en su mayoría abundan en los alimentos. Por el contrario, el exceso puede ser perjudicial. Por ejemplo, dado que el consumo de sodio en la población tiende a ser cada vez mayor, por lo que éste debe limitarse en las dietas, especialmente en las personas que presentan problemas de hipertensión o de los riñones. Cabe destacar que México es uno de los países en donde más se consumen bebidas embotelladas de todo tipo. Por esta razón, es de suma importancia controlar el contenido de sales en las bebidas listas para consumirse y reportarlo en sus etiquetas, para ayudar a la población a ingerir cantidades que no sobrepasen las ingestas recomendadas diariamente. En las personas que tienen problemas de salud, este control y reporte adquiere mucha mayor importancia.

Los métodos oficiales para determinar la concentración de iones en las bebidas, involucran diferentes técnicas analíticas. Así por ejemplo, en las bebidas no alcohólicas con modificaciones en su composición, la cuantificación de Na^+ se realiza por espectrofotometría de absorción atómica, de acuerdo a lo indicado en la "NOM-086-SSA1-

I. INTRODUCCIÓN

1994. Bebidas no alcohólicas con modificaciones en su composición, de la Secretaría de Salud” [28]. La cuantificación de Cl^- en agua purificada y envasada se realiza por un método de valoración argentométrico, mientras que el ion F^- en el mismo producto, se determina a través de un método potenciométrico con electrodos selectivos de iones (ISE por sus siglas en inglés, tal como se especifica en la “NOM-201-SSA1-2002. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel” [29]. Por otra parte, la “Asociación de Químicos Analíticos Oficiales” (AOAC por sus siglas en inglés) establece la utilización de los siguientes métodos de análisis de iones en agua: para Cl^- un método de valoración argentométrico; para F^- un método colorimétrico, y para Na^+ , y K^+ , un método por espectrofotometría de absorción atómica [1].

Entre las técnicas analíticas anteriormente mencionadas, destacan los electrodos selectivos de iones, que en la actualidad se utilizan para determinar diferentes iones en una gran variedad de alimentos [12] [20] [21] [22]. Los electrodos selectivos de iones permiten el desarrollo de metodologías analíticas muy simples, rápidas y sensibles, en las que además se requieren pequeños volúmenes de muestras. Por esta razón, en el presente trabajo, estos electrodos se utilizaron para desarrollar y validar métodos que se aplicaron en la cuantificación de los iones más comunes presentes en las bebidas de gran consumo comercial como las del tipo hidratantes y dietéticas. Para la cuantificación de Na^+ y K^+ se utilizó la técnica de fotometría de flama, usada en muchos casos como de referencia [1].

I. INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS:

1. Desarrollar y validar metodologías de determinación analíticas basadas en la medición selectiva de iones para los iones sodio, potasio, cloruro y fluoruro en bebidas hidratantes (isotónicas) y en bebidas dietéticas (tés, aguas saborizadas y refrescos).
2. Determinar el contenido de los iones en estudio en algunas de las bebidas hidratantes y dietéticas más consumidas en el mercado mexicano para verificar si los niveles cuantificados en los productos comerciales coinciden con lo estipulado en sus etiquetas.

II. GENERALIDADES

II. GENERALIDADES

II.1 Los minerales y su clasificación

Aproximadamente el 4 % del peso corporal está compuesto por vitaminas y minerales, de éstos últimos se ha reportado la presencia de 22, que desempeñan un papel muy importante en el organismo, ya que son necesarios para la elaboración de tejidos, síntesis de hormonas y en la mayor parte de las reacciones químicas en las que intervienen las enzimas ^[37].

Los minerales se clasifican en tres grupos principales, basándose en la cantidad diaria necesaria:

- Macroelementos (gramos) que corresponde al calcio (Ca), fósforo (P), sodio (Na), potasio (K), cloro (Cl), magnesio (Mg) y azufre (S).
- Microelementos (miligramos) en los que se encuentra el hierro (Fe), cobre (Cu), Manganeseo (Mn), yodo (I), molibdeno (Mo), selenio (Se), bromo (Br), cromo (Cr), cobalto (Co), silicio (Si) y boro (B).
- Oligoelementos (microgramos) representados por germanio (Ge), Vanadio (V), níquel (Ni).

Los macroelementos son minerales que actúan con frecuencia por pares equilibrados o en pequeños grupos. Algunos de ellos actúan combinadamente para mantener el equilibrio ácido-básico de los líquidos del organismo y para controlar el movimiento por ósmosis de los líquidos del organismo. Los microelementos pueden ser tóxicos en cantidades relativamente pequeñas, aunque existen en forma natural en los alimentos y el agua sin provocar problemas de salud ^[16]. Respecto a los oligoelementos se puede decir que sus necesidades y funciones aún no han sido claramente establecidas. A continuación se describen los

II. GENERALIDADES

aspectos fisicoquímicos, funcionales y nutricionales relacionados particularmente con los minerales cloruro, fluoruro, potasio y sodio, iones que se evaluaron en el presente trabajo.

II. 2 Cloruro, Fluoruro, Potasio y Sodio

II.2.1 Propiedades fisicoquímicas

El cloro consiste de 75.4% átomos de ^{35}Cl y 24.6% átomos de ^{37}Cl . El cloruro de hidrógeno y los demás cloruros son compuestos en los que el cloro muestra un estado de oxidación -1 [5]. A temperaturas ordinarias es un gas verde claro. El cloro es el más abundante de los halógenos (grupo VII de la tabla periódica) y se encuentra en la naturaleza principalmente como cloruro de sodio, tanto en el agua de mar como en los lagos salinos continentales.

El flúor es un no metal perteneciente al mismo grupo que el cloro presentando un único isotopo el ^{9}F . El flúor es un gas diatómico de color verdusco. Su excepcional reactividad química le permite combinarse directamente con todos los elementos, la gran reactividad del elemento puede ser atribuida en parte a la debilidad del enlace F-F en la molécula de flúor. El flúor es el elemento más electronegativo, por lo que solo puede presentar un estado de oxidación negativo. Consecuentemente, existen numerosos fluoruros que son esencialmente iónicos. En general, la mayoría están formados por el anión F^- y por cationes +1, y son solubles en agua [5].

El sodio y potasio que son elementos pertenecientes a los metales alcalinos (grupo I de la tabla periódica), son fuertemente electropositivos y reaccionan directamente con la mayoría de los no

II. GENERALIDADES

metales para dar uno o más compuestos binarios; también forman numerosas aleaciones y compuestos con otros metales. Las sales se caracterizan por su elevado punto de fusión, la conductividad eléctrica al estado líquido y por la facilidad con la que se disuelven en agua. Los metales alcalinos se presentan en la naturaleza formando exclusivamente cationes +1. Sodio y potasio son los más abundantes y ocupan los lugares sexto y séptimo entre todos los elementos de la corteza terrestre ^[5].

II.2.2 Funciones en el organismo

En el organismo el sodio, el potasio y el cloruro, se encuentran casi en su totalidad en los tejidos blandos y en los líquidos: el cloruro y el sodio en los líquidos y el potasio en las células. El flúor esta presente en la estructura de dientes y huesos ^[3].

El cloruro se encuentra en su mayor proporción en los líquidos extracelulares, cierta cantidad en los glóbulos rojos y una representación menor en las células de otros tejidos. Es esencial en la regulación de la presión osmótica; el cloruro es el anión principal del jugo gástrico constituido por el ácido clorhídrico ^[16].

El 98% del potasio presente en el cuerpo humano se encuentra dentro de las células, neutralizando los aniones intracelulares y manteniendo la presión osmótica de la célula, así como la fuerza iónica que preserva la conformación de las enzimas activas ^[25]. El potasio es necesario para el funcionamiento normal de los nervios y de los músculos para el metabolismo glúcido, el equilibrio ácido básico y para el metabolismo del oxígeno a nivel cerebral. El corazón también necesita potasio, para evitar la aparición de arritmias y los perjuicios

II. GENERALIDADES

consiguientes de tales ritmos anormales. Este mineral participa en diversos sistemas enzimáticos y en el metabolismo de las proteínas ^[37].

El sodio es el principal catión de los fluidos extracelulares, y es esencial solo porque es necesario para mantener la neutralidad y la fuerza iónica de los fluidos extracelulares. En general las células animales tienen concentraciones intracelulares bajas de sodio y relativamente altas de potasio (del orden de 100mM), mientras que en el plasma sanguíneo las concentraciones de sodio son mucho mayores que las de potasio (del orden de 140mM y 5mM respectivamente). Los gradientes de concentración iónica entre los fluidos intra y extracelulares se mantienen por un sistema específico de bombeo Na^+/K^+ . La captación de glucosa y aminoácidos por las células de las vellosidades intestinales está acoplada con la entrada simultánea de sodio ^[25]. El sodio regula los equilibrios electrolítico y ácido básico, la capacidad de conducción nerviosa, la producción de adrenalina y aminoácidos. El aumento excesivo del aporte del sodio aumenta la presión arterial en personas con tendencia a la hipertensión arterial, retención de líquidos (edema) y contribuye a la hemicrania ^[37].

El flúor eleva la estabilidad de los huesos y previene la caries dental, al reforzar el esmalte y proteger a los dientes del ataque de bacteria y de ácidos ^[16]. Si durante un período prolongado, se ingiere flúor en gran cantidad se presenta drástica disminución del apetito, lo que interfiere con el crecimiento, reproducción y lactación. El flúor puede también inhibir a algunas enzimas que intervienen en el metabolismo de los carbohidratos (por ejemplo: Glucosa-6-fosfato-deshidrogenasa, ATPasas, lipasas, fosfatasa alcalina) ^[37].

II. GENERALIDADES

II.2.3 Deficiencias

Teniendo en cuenta que la distribución de cloruro, sodio y potasio es universal, no se presentan normalmente deficiencias en la alimentación, aunque puede aparecer una carencia de éstos inducida durante un ejercicio excesivo, que da lugar a una hipertranspiración ^[6]. Si las necesidades hídricas superan los 4 litros diarios, debe añadirse sal a los líquidos ^[37].

La carencia de cloruro y sodio es muy rara debido a la alta tendencia a adicionar cantidades considerables de cloruro de sodio a los alimentos durante su preparación y consumo. Los síntomas de la carencia de sodio son malestar general, vértigos, debilidad muscular, pérdida de peso, problemas respiratorios y fiebre ligera ^[37].

La carencia de potasio se manifiesta con debilidad muscular, acúmulos de líquidos, estreñimiento y desordenes de sistema nervioso y de los riñones. El hipertiroidismo (hiperactividad del tiroides) también puede provocar carencia del potasio. Los suplementos de potasio aumentan la concentración de este metal en la sangre, pero en las células; la carencia de potasio celular solo se corrige si se suministran a la vez potasio y magnesio. Los factores que aumentan la eliminación del potasio, entre ellos el consumo excesivo de café, de azúcar y de alcohol. Los diuréticos también pueden aumentar la pérdida de potasio ^[37].

La carencia de flúor origina detención del crecimiento, caída del pelo y desordenes del desarrollo dentario ^[37].

II. GENERALIDADES

II.2.4 Metabolismo

El cloruro se absorbe sobre todo en el intestino delgado y la cantidad en exceso se excreta por la orina, acompañado por el exceso de sodio o de potasio, a no ser que el organismo tenga necesidad de bases, en cuyo caso es el ion amonio el que le acompaña ^[16].

El potasio se absorbe principalmente en el intestino delgado y se excreta por la orina ^[16]. Si el aporte de potasio es menor que la cantidad eliminada, disminuye el potasio celular como el sérico. Por lo tanto, las células comienzan a utilizar los protones en lugar del potasio con la consiguiente acidosis ^[37].

La mayor parte del sodio se absorbe en el intestino delgado y una pequeña parte cantidad en el estómago; es filtrado por el riñón y se libera normalmente en la circulación de acuerdo con las necesidades. Los riñones son los responsables de la regulación del sodio (a expensas del potasio) ^[37]. Casi todo el sodio ingerido (85-90%) se excreta por la orina en forma de cloruros y fosfatos. La relación entre potasio y sodio en la orina es generalmente de 3:5 ^[16]. Los niveles sanguíneos altos de sodio pueden deberse a un consumo excesivo de sal, aguas minerales y bebidas con gas. Las pérdidas de calcio o potasio también contribuyen a unos niveles sanguíneos de sodio relativamente altos ^[37].

El fluoruro de la dieta se absorbe en el intestino delgado en una cantidad cercana al 90% del total ingerido, este fenómeno se ve influenciado por otros minerales: lo disminuyen el aluminio, el calcio y el cloruro de sodio ^[16]. El fluoruro se transporta por la sangre a los huesos, a los dientes, a la aorta, a los riñones y a otros tejidos. El flúor se elimina por la orina, y su excreción disminuye en los pacientes con insuficiencia renal ^[37].

II. GENERALIDADES

II.2.5 Fuentes en los alimentos

El sodio, potasio y cloruro están universalmente distribuidos en los alimentos de origen vegetal y animal. En la mayoría de los productos alimentarios frescos, la concentración de potasio es mayor que la de sodio, aspecto contrario se presenta en los alimentos procesados ^[25], de acuerdo con la Tabla II.2.5.1 que se presenta a continuación:

Alimentos frescos	Na⁺ (mg/100g)	K⁺ (mg/100g)
Coles de brusellas	4	380
Naranjas	3	200
Patatas	7	570
Alimentos procesados		
Mantequilla	870	15
Café	40	4000
Margarina	800	5

Tabla II.2.5.1. Contenido de Na⁺ y K⁺ en alimentos frescos y alimentos procesados

El cloruro y el sodio se encuentran especialmente en leche y derivados, pan blanco, zanahoria, espinaca, apio, productos procesados en salmuera, embutidos y sal; y el potasio particularmente en leguminosas, oleaginosas y tejidos vegetales frescos El fluoruro se encuentra en té, productos del mar, agua y sal fluorada ^[3].

II.2.6 Ingesta Diaria Recomendada (IDR)

Con la finalidad de conservar un adecuado estado de salud las autoridades en materia de nutrición han establecido las Ingestas Diarias Recomendadas (IDRs), las cuales se basan en criterios científicos para un gran número de nutrimentos. La ingesta diaria recomendada se calcula a partir del promedio de los requerimientos de un conjunto de individuos clasificados como "aparentemente sanos", al que se le agregan dos desviaciones típicas con el objeto de cubrir las necesidades

II. GENERALIDADES

del 97.5% de los individuos de una población determinada. En términos generales, las IDR representan una propuesta de consumo más que un valor absoluto. La Tabla II.2.6.1 contiene las recomendaciones de los niveles de ingesta diaria del flúor para los distintos grupos de edades, de acuerdo con lo reportado por el Instituto Nacional de Ciencias Médicas y Nutrición Salvador Zubirán ^[11]. Para cloruro, potasio y sodio no se encontró reportada una Ingesta Diaria Recomendada para la Población Mexicana.

Nutrimento	INFANTES		NIÑOS Y PÚBERES			ADULTOS
	0 a 5m	6 a 11m	1 a 3 ^a	4 a 6 ^a	7 a 18 ^a	
Flúor (mg)	0.5	0.5	1.5	1.5	2	2

Tabla II.2.6.1 Ingestión Diaria Recomendada (IDR) de flúor para la Población Mexicana (2001).

En ocasiones, cuando no se cuentan con los suficientes estudios experimentales para establecer una IDR, se propone una Ingesta Diaria Sugerida (IDS). A continuación se presenta en la tabla II.2.6.2, la IDS de los Estados Unidos de América, únicamente para cloruro y fluoruro, actualizadas al año 2000 ^[3].

	Edad							
	Meses		Años					
	0-6	7-12	1-3	4-8	9-13	14-18	19-30	Más de 30
Mujeres								
Cl ⁻ (mg)	125	150	200	250	375	400	425	425
F ⁻ (mg)	0.01	0.5	0.7	1	2	3	3	3
Hombres								
Cl ⁻ (mg)	125	150	200	250	375	550	550	550
F ⁻ (mg)	0.01	0.5	0.7	1	2	3	4	4

Tabla II.2.6.2 Ingesta Diaria Sugerida para mujeres y hombres.

La comunidad Europea estableció la Ingesta Poblacional de Referencia (IPR) para el potasio, este valor incluye las necesidades nutricionales con dos desviaciones estándar por arriba del requerimiento medio del grupo y se muestra en la tabla II.2.6.3 ^[17].

II. GENERALIDADES

	Edad				
	Meses	Años			
Potasio (mg/día)	6-11	1-3	4-6	7-10	Más de 10
Mujeres	800	800	1100	2000	3100
Hombres	800	800	1100	2000	3100

Tabla II.2.6.3 Ingesta Poblacional de Referencia para el potasio en mujeres y hombres, establecida por la Comunidad Europea

II.3 Bebidas no alcohólicas

II.3.1 Características de las bebidas no alcohólicas

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-051-SCFI-1994 de la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasadas ^[26], una bebida no alcohólica es cualquier líquido natural o transformado, destinado al consumo humano, que proporciona al organismo elementos para su nutrición por vía oral y que no contiene más del 0.5 por ciento en volumen de alcohol etílico.

Dentro de las bebidas no alcohólicas se incluyen las bebidas no alcohólicas con modificaciones en su composición, que corresponden a los productos a los que se les han introducido cambios por adición, disminución o eliminación de uno o más de sus nutrimentos, tales como hidratos de carbono, proteínas, lípidos, vitaminas y minerales; y que forman parte de la dieta habitual del mexicano ^[28]. En esta categoría se encuentran las muestras analizadas.

II.3.1 Tipos de bebidas no alcohólicas

Las bebidas no alcohólicas pueden ser de diversos tipos: bebidas saborizadas, bebidas dietéticas, bebidas rehidratantes y bebidas para deportistas. La definición para productos dietéticos o con menor contenido de calorías de acuerdo con la NOM-086-SSA1-1994. Bebidas no alcohólicas con modificaciones en su composición, de la Secretaría de Salud ^[28], es la siguiente:

Productos con menor contenido de calorías. Aquellos productos a los que en su elaboración se les ha disminuido parcial o totalmente el contenido calórico, denominándose como: productos reducidos, bajos y sin, calorías ^[28].

Dentro de la normatividad actual mexicana no se incluye la denominación "light" aunque ésta se encuentra actualmente en revisión y se espera que contemple especificaciones definidas para el uso de este término en las etiquetas. Por esta razón, en la actualidad muchas marcas presentes en el mercado utilizan la declaración sin ningún problema de regulación. En la Unión Europea, la legislación aplicable establece que en las declaraciones en las que se afirme que un producto ligero (light o lite), y cualquier otra declaración que pueda tener el mismo significado para el consumidor, la reducción del contenido de uno o más nutrientes debe ser 30% como mínimo en comparación con un producto similar. Específicamente en el caso del valor energético, esta reducción en porcentaje debe cumplirse obligatoriamente ^[23].

Del Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-218-SSA1/SCFI-2002 de la Secretaría de Salud y la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Bebidas no alcohólicas, sus congelados y productos concentrados para prepararlas ^[27], se definen:

II. GENERALIDADES

Bebida para deportistas. Producto elaborado por la disolución de sales minerales, edulcorantes u otros ingredientes con el fin de reponer el agua, energía y electrolitos perdidos por el cuerpo humano durante el ejercicio.

- *Bebida rehidratante o hidratante.* Producto elaborado por la disolución de sales minerales, edulcorantes u otros ingredientes con el fin de reponer el agua, energía y electrolitos perdidos por el cuerpo humano.
- *Bebidas saborizadas no alcohólicas.* Productos elaborados por la disolución en agua o leche para uso y consumo humano, de edulcorantes e ingredientes opcionales, adicionados o no de aditivos, que pueden estar o no carbonatadas.

El Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-218-SSA1/SCFI-2002, establece un límite para el contenido de sodio en las bebidas para deportistas de 230-575mg/L, un contenido de carbohidratos no mayor de 80,000mg/L, y el empleo de los aditivos cloruro de calcio y cloruro de potasio para proveer los electrolitos ^[27].

La Norma Oficial Mexicana NOM-086-SSA1-1994. Bebidas no alcohólicas, sus congelados y productos concentrados para prepararlas, establece que en los productos con menor contenido de calorías y en aquellos sin calorías, su contenido debe ser <5 calorías/porción; en los bajos en calorías ≤ 40 calorías/porción y para los reducidos en calorías el contenido es al menos un 25% menor en relación al contenido de calorías del alimento original o de su similar. Respecto a lo anterior, esta permitido el empleo de la sacarina y sus sales de sodio, calcio y amonio como sustitutos parcial o totalmente de los azúcares, cumpliendo los límites que establece la esta norma, y el empleo de aspartame y

II. GENERALIDADES

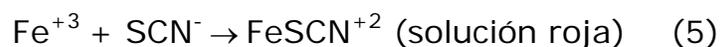
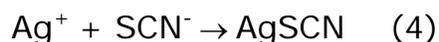
acesulfame potásico (acesulfame K), de acuerdo a las Buenas Prácticas de Fabricación [28].

II.4 Métodos para la determinación de cloruro, fluoruro, potasio y sodio en alimentos

La cuantificación de cloruros en agua de acuerdo a lo que establece la NOM-201- SSA1-2002. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel [29], se realiza en ausencia de ácidos por el método de Mohr, que incluye la titulación directa con nitrato de plata 0.1M, utilizando como indicador al ion CrO_4^{2-} . El primer exceso de valorante forma un precipitado rojo de cromato de plata (Ag_2CrO_4), que indica el punto final. Las reacciones 1 y 2 son las que ocurren en la determinación de iones cloruros:



En presencia de ácidos la cuantificación de Cl^- se hace por el método de Volhard, la solución se acidula primero con HNO_3 , se agrega un exceso de solución tipo de AgNO_3 para precipitar el Cl^- y se valora por retroceso el exceso de Ag^+ , con solución patrón de tiocianato de potasio; el indicador es el Fe^{3+} , que proporciona color rojo a la solución al formar FeSCN^{+2} . En este método de determinación de cloruros, las reacciones que a continuación se presentan numeradas de la 3 a la 5:



II. GENERALIDADES

La presencia del color rojo indica el punto final ^[10]. Este último método es generalmente más exacto y preciso que el método de Mohr ^[13].

Los iones sodio en productos y bebidas no alcohólicas con modificaciones en su composición, son cuantificados por espectrofotometría de absorción atómica con aditamento de flama lo cual se encuentra establecido en la NOM-086-SSA1-1998 ^[28], en el que las muestras son digeridas con ácido nítrico para posteriormente cuantificar su contenido de sodio, utilizando una lámpara de cátodo hueco de sodio, una flama de aire-acetileno y una longitud de onda de 589,6nm. La fotometría de flama o espectrofotometría de emisión de flama, cuantifica un número mucho menor de elementos, aquellos que son capaces de emitir radiación visible como el sodio, potasio, litio y calcio ^[13].

La cuantificación de iones también puede realizarse de manera simultánea por cromatografía de líquidos ^[1]. La cromatografía de iones es una variante de alta eficiencia de la de intercambio iónico, la cual se basa en las interacciones que se establecen entre el disolvente y los sitios fijos cargados de la fase estacionaria, y se puede efectuar con supresión iónica y columna única. En la primera la mezcla de iones se separa por intercambio iónico y se detecta por medio de su conductividad eléctrica. En este tipo de detección, se utiliza un supresor iónico de membrana en la cual todos los cationes son sustituidos por H^+ para eliminar la conductividad que enmascara a la del analito. La cromatografía de supresión catiónica se realiza de manera similar, excepto que el supresor de membrana se sustituye por una columna supresora de intercambio aniónico cargada con OH^- para neutralizar los iones H^+ . Para la cromatografía aniónica de columna única se utiliza una

II. GENERALIDADES

resina con capacidad de intercambio aproximada de $5\mu\text{equiv/g}$, con sales sódicas o potásicas de los ácidos benzoico, p-hidroxibenzoico o ftálico de 10^{-4} M como eluyentes. Estos eluyentes tienen la concentración adecuada para que la conductividad constante de fondo sea muy baja, y los aniones del analito pueden detectarse por un pequeño cambio en la conductividad cuando salen de la columna. Con una elección juiciosa del pH pueden obtenerse una carga promedio del eluyente entre 0 y 2, lo cual permite controlar la fuerza del eluyente cromatográfico. La cromatografía catiónica de columna única se realiza de manera análoga, con HNO_3 como eluyente para iones monovalentes y sales de etilendiamino para iones divalentes. No es necesario modificar el equipo estándar de cromatografía de líquidos de alta resolución; lo único que se requiere es una columna de intercambio iónico y un detector adecuado ^[10].

La determinación de fluoruro en agua de consumo y en vinos se realiza por el método ISE debido a su alta sensibilidad y precisión ^[29]. La técnica ISE, se describe con detalle en la siguiente sección dado que es la técnica en la que se basó el presente trabajo. También la fotometría que se utilizó como método de verificación para las determinaciones de sodio y potasio.

II. GENERALIDADES

II.5 Potenciometría. Medición selectiva de iones

La potenciometría es una técnica analítica que consiste en medir la actividad de una sustancia en disolución por medio del uso de electrodos. El potencial que aparece entre dos electrodos (indicador y referencia) suministra información química acerca de la composición o concentración de las especies electroactivas presentes en la disolución. En las medidas potenciométricas, el electrodo indicador responde a los cambios de actividad del analito, y el electrodo de referencia se halla en una semicélula aparte generando un potencial de referencia constante. Los electrodos de referencia más utilizados son el electrodo de calomel y el de plata-cloruro de plata. Como electrodos indicadores de uso frecuente se pueden citar: (1) el electrodo inerte de Pt, (2) el electrodo de plata, y (3) los electrodos selectivos de iones. La exactitud de las medidas potenciométricas está limitada por los pequeños potenciales de unión líquida, cuyo valor se desconoce, y que se crean en las interfases líquido-líquido ^[10]. En la figura II.5.1 se muestra un montaje sencillo para realizar mediciones potenciométricas con un electrodo selectivo (ISE) y a la derecha su correspondiente esquema eléctrico:

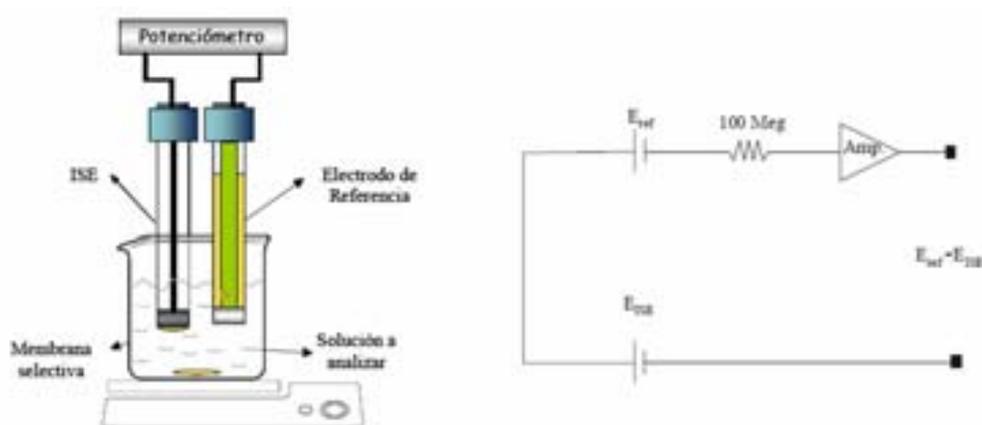


Figura II.5.1 Montaje para mediciones potenciométricas utilizando ISE y su correspondiente esquema eléctrico a la derecha.

II. GENERALIDADES

En la misma figura aparecen por separado el electrodo de referencia y el electrodo ISE junto con el potenciómetro y la solución a medir. En la actualidad, los electrodos de referencia y de trabajo comúnmente están montados sobre un mismo dispositivo, por lo que se les conocen como electrodos combinados ^[31].

II.5.1 Funcionamiento de los electrodos selectivos de iones

Los ISE poseen una membrana sensible, selectiva a un ion específico, que está en contacto, por una parte, con la disolución del ión a determinar, y por otra, generalmente, con una disolución del mismo ión a una actividad fija, y esta última está a su vez en contacto con un electrodo de referencia apropiado ^[31]. Cuando se sumerge el electrodo en una solución problema, y los iones se difunden de una región de actividad A_1 a otra región de actividad A_2 , el cambio de energía libre es $\Delta G = -RT \ln (A_1/A_2)$, donde R es la constante de los gases y T es la temperatura ($^{\circ}\text{K}$). En el estado estacionario, el descenso de la energía libre debida a la difusión viene compensado por el aumento de la energía libre debida a la repulsión de cargas del mismo signo, matemáticamente se presenta a continuación:

$$-RT \ln (A_1/A_2) = -nFE \quad (1)$$

ΔG debida a la diferencia de actividad ΔG debido a la diferencia de cargas

Donde F es la constante de Faraday y n es la carga del ion, convirtiendo logaritmos neperianos en decimales, y despejando E , se obtiene la ecuación 2 que corresponde a la diferencia de potencial eléctrico a través de la membrana:

$$E = (RT/nF) \ln (A_1/A_2) = 0,05916/n \log (A_1/A_2) \text{ (voltios a } 25^{\circ}\text{C)} \quad (2)$$

II. GENERALIDADES

La ecuación 2 se aplica para conocer la diferencia de potencial para cualquier electrodo selectivo de iones. Por cada aumento de actividad de H^+ , en un factor de 10, aparece una diferencia de 59,16mV a través de la membrana del electrodo. Así por ejemplo, la carga de un ion calcio es $n=2$, por tanto se espera una diferencia de potencial de $59,16/2 = 29,58$ mV por cada diferencia de actividad de Ca^{2+} en un factor de 10 a través de una membrana de un electrodo selectivo de calcio.

Ningún electrodo responde a un solo ion, ni siquiera el electrodo de vidrio de pH, que es el más selectivo de ellos; en este caso, los iones sodio son la principal especie interferente cuando $[H^+] \leq 10^{-12}$ M y $[Na^+] \geq 10^{-12}$ M. Por lo tanto, un electrodo que se utiliza para determinar un ion X también puede responder a un ion Y . La sensibilidad de respuesta de un electrodo a diferentes especies que tienen la misma carga se expresa mediante la expresión número 3 que representa el *coeficiente de selectividad*, definido como:

$$k_{X,Y} = \text{respuesta de } Y / \text{respuesta a } X \quad (3)$$

De manera ideal, el coeficiente de selectividad debería ser muy pequeño ($k \ll 1$), pues de lo contrario ocurrirá una interferencia significativa. El electrodo selectivo del ion sodio tiene un coeficiente de selectividad con respecto al potasio; $k_{Na^+, K^+} = 1/2800$ a pH 11, y $k_{Na^+, K^+} = 1/300$ a pH 7. Un electrodo selectivo de potasio, que usa el quelante de valinomicina como intercambiador líquido, tiene los siguientes coeficientes de selectividad con respecto al sodio, $k_{K^+, Na^+} = 1 \times 10^{-5}$; con respecto al cesio, $k_{K^+, Cs^+} = 0,44$; y con respecto al rubidio, $k_{K^+, Rb^+} = 2,8$. Estos coeficientes indican que el Na^+ apenas interfiere en la determinación de K^+ , pero el Cs^+ y el Rb^+ interfieren mucho. De hecho, el electrodo responde mejor al Rb^+ que al K^+ .

II. GENERALIDADES

Entonces, la respuesta del electrodo obedece a una ecuación de Nernst modificada conocida como ecuación de Nikolski-Eisenman (ecuación 4).

$$E = \text{constante} \pm \beta \frac{0.05916}{n_A} \log [A_A + \sum_{\chi} (k_{A,\chi} A_{\chi})] \quad (4)$$

donde A_A es la actividad del ion primario (A) y A_{χ} es la actividad de la especie interferente (χ), $k_{A,\chi}$ es el coeficiente de selectividad y n es la carga del ion A . El signo que precede al término logarítmico es positivo cuando A es un catión y negativo cuando es un anión. El valor de β es cercano a la unidad para la mayoría de los electrodos.

En ausencia de interferentes, el potencial está determinado por la ecuación de Nernst clásica (ecuación 5):

$$E = \text{constante} + \frac{2.3RT}{n_A F} \log A_A \quad (5)$$

donde E corresponde al potencial medido (mV), el valor constante al potencial de referencia (mV), R es la constante de los gases, T la temperatura (K), n_A la valencia del ion, F la constante de Faraday y A_A la actividad iónica.

La actividad de la especie A (A_A) es igual a su concentración multiplicada por su coeficiente de actividad (γ_A), como se expresa en la ecuación 6, que se muestra enseguida:

$$A_A = [C_A] \gamma_A \quad (6)$$

El coeficiente de actividad es una medida de la desviación respecto al comportamiento ideal y depende de la cantidad, tamaño, carga y número de hidratación de los iones presentes, la temperatura y el

II. GENERALIDADES

disolvente. Las soluciones con igual fuerza iónica, idéntica composición de los iones mayoritarios, la misma temperatura y disolvente mantienen constante el coeficiente de actividad de las especies químicas a determinar. Entonces, para la realización de las medidas por medición selectiva de iones, se ajustan por igual las fuerzas iónicas de patrones y muestras para calibrar los electrodos, lo que se consigue añadiendo una sal concentrada no interferente a la que se denomina ajustador de fuerza iónica ISA (Ionic Strength Adjustor por sus siglas en inglés). Así, dado que los coeficientes de actividad permanecen constantes, el potencial de electrodo (mV) se relaciona directamente con la concentración. A continuación, la ecuación 7 expresa la manera de calcular la fuerza iónica μ :

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \quad (7)$$

donde c_i es la concentración de la especie i y z_i su carga. La suma se extiende a la suma de todos los iones en solución ^[10].

La cuantificación se realiza por medio de las curvas de calibrado representadas gráficamente por el potencial del electrodo (mV) frente a concentraciones conocidas de soluciones patrón en escala logarítmica. Cuando se utilizan electrodos selectivos de iones es importante que la composición de la disolución estándar se aproxime estrechamente a la composición de la muestra que se analiza. En los casos en que la matriz es compleja o no se conoce, se puede usar el método de la adición patrón. Este método consiste en añadir un pequeño volumen de una disolución estándar de concentración conocida a la muestra, de forma que no varíe la fuerza iónica de la muestra. La variación del potencial entre la medida sin adición y la adicionada indica cómo responde el electrodo al analito, y cuánto analito había en la disolución original ^[10].

II. GENERALIDADES

Es importante considerar que dado que los electrodos responden a la actividad del ion del analito no complejoado, por lo tanto, no debe haber presentes ligandos, o se les debe desenmascarar. Los electrodos se pueden contaminar con proteínas u otros solutos orgánicos, que ocasionan respuestas lentas ^[10].

Ventajas de los electrodos selectivos de iones:

1. Tienen respuesta lineal en una amplio intervalo de logA
2. No son destructivos
3. No contaminan
4. Tienen tiempo de respuesta corto
5. No son afectados por el color o la turbidez ^[10].

II.5.1.1 Clasificación

Los electrodos se clasifican de acuerdo al tipo de membrana que los constituye, existiendo cuatro tipos básicos:

1. Electrodo con membrana de vidrio para H^+ y ciertos cationes monovalentes. Ejemplo: vidrios de silicato para determinar H^+ y cationes monovalentes como Na^+ .
2. Electrodos del estado sólido, basados en cristales de sales inorgánicas. Ejemplo: electrodo de fluoruros, de cloruros.
3. Electrodos basados en líquidos, que usan una membrana hidrófoba saturada con un intercambiador líquido hidrófobo. Ejemplo: intercambiadores para determinar Ca^{2+} y transportadores neutros para K^+ .
4. Electrodos compuestos, con un electrodo selectivo a una especie, separado por una membrana, que es capaz de separar esa especie

II. GENERALIDADES

de otras, o que genera la especie en una reacción química, como ejemplo de este tipo se encuentra el de CO_2 ^[10].

II.5.1.2 Aplicaciones

Koryta, en 1976 revisó y esclareció el mecanismo de respuesta de dos tipos de electrodos: a) membrana sólida y b) membrana líquida, evaluó sus tiempos de respuesta, la importancia y las múltiples aplicaciones de los electrodos en el campo de la medicina y la biología, resaltando las determinaciones de calcio y la concentración intra y extracelular de potasio ^[15].

El electrodo selectivo a cloruros fue usado en 1978 por Sekerka & Lecher para la determinación de este ion en distintos materiales biológicos, alimentos, suelo y agua, en donde encontraron un método rápido, simple, confiable, barato y más conveniente respecto a métodos colorimétricos que son afectados por el color y la turbiedad de las muestras. La amplia variedad de muestras usadas, que por su naturaleza presentaron especies interferentes, fueron analizadas con buena exactitud y precisión ^[30].

Otro estudio de los ISE se aplicó a la cuantificación del contenido de sodio en quesos. Los autores analizaron queso Cheddar, Cheddar procesado, Camembert, Parmesano, Mozzarella y Gouda libre de sal, empleando como método de referencia el de absorción atómica. La correlación del método ISE con el método de absorción atómica fue de 0.99. La sensibilidad del método de ISE fue excelente para todos los quesos. Concluyeron que el método de ISE puede aplicarse con éxito para la determinación de sodio en quesos, por sus múltiples ventajas;

II. GENERALIDADES

por su procedimiento simple, requiere una inversión modesta en el equipo, y es relativamente rápido ^[12].

En 1986 Frenzel y Brätter emplearon la técnica de inyección de flujo en combinación con ISE para la determinación de F^- en agua potable, en bebidas y en orina. Evaluaron distintas concentraciones de citrato dependiendo de la naturaleza de la muestra, con el fin de disminuir la complejación del F^- y encontraron excelente sensibilidad así como rápida respuesta del sistema y de análisis ^[9].

Interesse y colaboradores en 1986 determinaron los halogenuros F^- , Cl^- , Br^- y I^- , con una aplicación en el control de calidad de vinos, debido a las implicaciones a la salud que ello representa, así como las cuestiones legales para los vinos con denominación de origen. La presencia F^- , Cl^- , Br^- y I^- se debe al uso de antisépticos y desinfectantes. Interesse y colaboradores demostraron las ventajas de utilizar ISE respecto a otros métodos como el colorimétrico y analizaron 52 vinos con denominación de origen, de los tipos rosado y tinto, procedentes de la parte sur de Italia. Emplearon el método de adiciones estándar para determinar el contenido de halogenuros en las muestras, obteniendo una precisión de $\pm 2\%$ ^[6].

La determinación del contenido de sodio y potasio en vino, comúnmente se realiza por absorción atómica o por fotometría de flama. Sin embargo, Pérez-Olmos y Echevarría, en 1988, utilizaron los electrodos selectivos de sodio y potasio para determinar el contenido de estos iones en 63 diferentes muestras de vinos tinto, rosado y blanco provenientes de España. Los resultados fueron comparados respecto al fotómetro de flama (técnica de referencia) con buena correlación. Los autores también estudiaron la sensibilidad del método, el tiempo de respuesta, la influencia del porcentaje de alcohol, el pH, la fuerza iónica

II. GENERALIDADES

y las interferencias, utilizando el método de calibración por adiciones estándar para conocer la concentración de la muestra. Debido a las múltiples ventajas del método ISE, como bajo costo, rápida respuesta, entre otros, se concluyó que los métodos de ISE pueden ser una alternativa práctica a otras técnicas analíticas adoptadas como referencia para medir sodio y potasio en los laboratorios en la industria de vino ^[21].

La determinación del contenido de potasio en suero, orina y en alimentos es muy importante en los campos de la clínica y de la medicina, debido a ello Komaba y Colaboradores en 1997 llevaron a cabo un análisis por inyección de flujo utilizando como detector un electrodo de estado sólido selectivo a potasio, en el que obtuvieron un sistema de respuesta rápida (150 muestras por hora) así como una buena precisión respecto a los métodos convencionales ^[14].

La construcción de electrodos selectivos de potasio y de calcio utilizando un amplificador operacional fue realizado en 1999 por Pérez y colaboradores. Ellos utilizaron ambos tipos de electrodos para la determinación del contenido de potasio y calcio de 56 muestras de aguas embotelladas procedentes de diferentes países europeos. La utilización del estadístico F a los datos que obtuvieron, les permitió afirmar que los datos suministrados por electrodos con amplificador operacional fueron más precisos que los suministrados por los electrodos convencionales, y mediante un análisis de regresión lineal demostraron que los resultados obtenidos por potenciometría fueron concordantes con los suministrados por espectroscopía de emisión atómica (para las determinaciones de potasio) y por espectrofotometría de absorción atómica (para la determinación de calcio) que fueron las técnicas que adoptaron como referencia ^[20].

II. GENERALIDADES

Malon y colaboradores en 2005 determinaron el contenido intracelular de iones calcio, sodio y potasio en eritrocitos por medio de electrodos selectivos a estos iones y compararon los resultados obtenidos mediante otros métodos como espectrometría de absorción atómica y de emisión de flama. La confiabilidad del método desarrollado por comparación con resultados de métodos de referencia fue confirmada ^[18].

El fluoruro es uno de los numerosos elementos traza que reciben mucha atención propia a sus daños y efectos en la salud y el ambiente. En general, el agua de consumo, bebidas y otros agentes dentales son considerados como los principales contribuyentes en la dieta de la ingestión de fluoruro. Dada la importancia de este elemento traza en 2006, Ponikvar y colaboradores evaluaron el contenido total de este ion en la dieta de militares Eslovenios para el conocimiento de su ingesta dietética diaria usando un electrodo selectivo de iones. La trascendencia de su estudio fue el desarrollo del procedimiento analítico y el contenido de fluoruro fue cuantificado por el método de adiciones estándar, en un total de 20 dietas como muestras, obteniendo una ingesta diaria de $1.50 \pm 0.56 \text{mg}$ ^[22].

II.6 Espectroscopía. Fotometría de flama

La espectroscopía es una técnica analítica que consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurren en los átomos, moléculas y otras especies químicas. La radiación electromagnética puede ser considerada como energía propagada en forma de ondas. La espectroscopía puede utilizarse con fines de identificación y de cuantificación ^[31]. En el análisis de alimentos, los métodos generalmente usados son aquellos que miden la emisión o la absorción de la radiación en las longitudes de onda ultravioleta, visible o infrarroja ^[13]. Dada su alta sensibilidad, su capacidad para distinguir un elemento de otro en muestras complejas, así como realizar análisis multielemental simultáneo, y la facilidad con la que se pueden analizar automáticamente muchas muestras, se le considera una técnica de gran importancia ^[10].

La espectroscopía de emisión de flama se ha utilizado desde los comienzos del siglo pasado y solamente desde la década de 1960 se desarrolló la espectroscopía de absorción atómica ^[13]. En la actualidad ambos tipos de espectroscopias son ampliamente utilizadas. A continuación se describirá emisión de flama debido a que se utilizó para la determinación de los iones potasio y sodio.

II.6.1 Principios de la fotometría de flama

En el análisis por fotometría de flama, la muestra es atomizada y los átomos son excitados en una flama hacia un nivel de energía mayor. Entonces, al regresar a su estado fundamental, emiten energía en forma de luz a una longitud de onda determinada. La luz pasa a través de un filtro o un monocromador, después a un detector de tipo fototubo integrado al sistema de lectura. La intensidad de la luz emitida y la respuesta eléctrica del detector, son directamente proporcionales a la concentración del ion en cuestión ^[32]. El sodio, el potasio, el litio y los elementos alcalinotérreos emiten en longitudes de onda visible.

La atomización se realiza cuando una solución de una sal metálica se rocía con pequeñas gotas sobre una flama, el solvente de las gotas se evapora inmediatamente, dejando partículas de sal no ionizadas las cuales se vaporizan. Si no ocurren efectos colaterales, la sal gaseosa se disocia particularmente en los átomos gaseosos del metal. Si los átomos gaseosos reciben suficiente energía de la flama, algunos se excitarán a niveles mayores de energía y al llegar a la parte más fría de la flama emitirán esta excitación en la forma de radiación a una longitud de onda característica de los átomos metálicos. La medición de esta emisión es la base de la espectrofotometría de emisión de flama (FES, por sus siglas en inglés).

El fotómetro de flama requiere de reguladores, nebulizadores-quemadores, sistemas ópticos, selectores de longitudes de onda, un fotodetector sensible y un sistema de lectura. En la FES, la luz detectada depende del número de átomos excitados en la flama y la sensibilidad del método se controlará directamente mediante la eficiencia del sistema nebulizador-quemador. Se usa un quemador tipo aspersor, que

II. GENERALIDADES

tiene un capilar que va desde la solución de muestra hasta la punta del quemador donde se juntan los dos gases combustibles y por succión llevan la solución de muestra directamente a la flama. Para la espectrofotometría de flama se requieren temperaturas por arriba de 2000°C. Esto se logra mediante la combustión de diferentes mezclas de combustibles con gases oxidantes. Las bajas energías de flama requeridas para excitar los átomos de sodio y de potasio han permitido seguir usando fotómetros de flama sencillos para su determinación, que normalmente opera con propano, butano o gas natural. En los fotómetros de flama se usa un filtro de interferencias para seleccionar la banda espectral de emisión característica del elemento en análisis. Las celdas de capa delgada son detectores apropiados, pero en los instrumentos clínicos también se utilizan fototubos. La radiación también puede elevarse a partir de especies moleculares excitadas que contengan el elemento. Tales radiaciones de flama pueden pasar también del monocromador y ser detectadas. Esto se supera mediante una modulación de la señal de la fuente de luz, ya sea electrónicamente o por el uso de un dispositivo de corte de rayo. La emisión de la flama deberá, por supuesto, ser continúa, ya que de ser alternante sería rechazada por el detector electrónico del amplificador y por el sistema de lectura ^[13]. El equipo se calibra ajustando el blanco a 0% de emisión y el estándar más concentrado a 100%, la respuesta de los estándares de menor concentración esta en función del de mayor concentración.

II.6.1.1 Interferencias

Los efectos de las interferencias pueden clasificarse en espectrales, químicos y físicos. Es común que la interferencia espectral sea despreciable en concentraciones relativamente altas de sodio y potasio como las encontradas en el análisis de alimentos. En la interferencia química la formación de compuestos estables que impiden la disociación, puede ocurrir en la flama debido a una degradación incompleta del material de muestra o la formación de sustancias térmicamente estables dentro de la flama. La interferencia química puede eliminarse y aumentarse la sensibilidad al hacer una extracción selectiva de la solución de prueba o al adicionar una sustancia capaz de combinarse con la especie interferente. La concentración de los átomos gaseosos de la flama también puede ser reducida por ionización. Esto puede superarse mediante la selección de la flama más fría posible para la formación del átomo gaseoso ^[32].

II. GENERALIDADES

II. 7 Validación de métodos analíticos

La validación de un método analítico se define como el proceso por el cual queda establecido, por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para las aplicaciones analíticas deseadas ^[4].

PARÁMETROS DE DESEMPEÑO

Son los parámetros específicos a estudiar en un protocolo de validación y son, en general ^[4]:

Linealidad

La linealidad de un sistema o método analítico es su habilidad para asegurar que los resultados analíticos, los que pueden ser obtenidos directamente o por medio de una transformación matemática bien definida, son proporcionales a la concentración de la sustancia dentro de un intervalo determinado.

Exactitud

La exactitud de un método analítico es la concordancia entre un valor obtenido de manera experimental y el valor de referencia. Se expresa como porcentaje de recobro obtenido del análisis de las muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia.

Precisión

La precisión de un método analítico es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea del producto. La precisión es una medida de la

II. GENERALIDADES

reproducibilidad y/o repetibilidad del método analítico bajo las condiciones normales de operación.

Repetibilidad

Es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (analista, tiempo, aparato, laboratorio, etc.).

Reproducibilidad

Es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo diferentes condiciones (diferentes analistas, días, laboratorio, equipos, etc.).

Límite de detección

Es la mínima concentración de una sustancia en la muestra la que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de operación establecidas.

Límite de cuantificación

Es la menor concentración de una sustancia en una muestra, que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables, bajo las condiciones de operación establecidas.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Materiales

III.1.1 Reactivos

Disoluciones de llenado para la cámara de los electrodos adquiridas a Thermo Orion (Beverly, USA): para Cl^- 900017, para F^- 900061, para K^+ 900065 y para Na^+ 900012.

Sales para la preparación de las soluciones de almacenamiento: Baker (Xalostoc, México): cloruro de sodio para Cl^- y Na^+ , cloruro de amonio e hidróxido de amonio para sodio, y cloruro de potasio para K^+ , todos ellos de grado R.A. Fluoruro de sodio SIGMA (Saint Louis, USA) para F^- .

Sales para la preparación de los ajustadores de fuerza iónica: nitrato de sodio Mallinckrodt (Kentucky, USA) para Cl^- ; ácido 1,2 ciclohexendiaminotetraacético (CDTA) SIGMA (St. Louis, USA), y de Baker (Xalostoc, México) todos ellos de grado R.A: ácido acético glacial, hidróxido de sodio y cloruro de sodio para F^- ^[8]; cloruro de sodio para K^+ ^[21], cloruro de amonio e hidróxido de amonio para Na^+ .

La preparación de las disoluciones se presenta en anexo I.

III.1.2 Equipos

Se utilizó un medidor de iones Orion 4-Star y un medidor de iones Orion 710A+ Thermo Electrón (Massachusset, USA) con electrodos combinados selectivos a Cl^- (Orion 96-17), a F^- (Orion 96-09), a Na^+ (Orion 84-11), y a K^+ (Orion 97-19). Para la confirmación de las mediciones de Na^+ y K^+ se utilizó el fotómetro de flama JENWAY PFP7 (Dunmow, Essex, England).

El desionizador y purificador Millipore Simplicity (París, Francia) se utilizó para proveer el agua desionizada que se uso para la preparación de todas las disoluciones.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Balanza analítica Mettler (Zürich, Alemania) con capacidad de 160g y una precisión de 0.01g.

Micropipeta Eppendorf (Ontario, Canada) con capacidad de 100-1000 μ L y micropipeta de 1-5mL.

Parilla eléctrica y barra magnética para la homogeneización de las disoluciones y muestras.

III.1.3 Disoluciones Estándar

Las disoluciones estándar para ISE se prepararon a partir de estándares de alta pureza proveniente de SIGMA-ALDRICH (St. Louis, USA) cloruro de sodio 99% para Cl^- y Na^+ , fluoruro de sodio 99.99% para F^- , y cloruro de potasio 99% para K^+ .

III.1.4 Muestras

Las muestras se adquirieron en supermercados de la ciudad de México, para cada producto comercial se consiguió un total de tres botellas de diferente lote. De esta manera, se analizaron productos provenientes de diferentes marcas: tres de aguas saborizadas, cuatro de tés, seis de bebidas hidratantes y siete de refrescos o gaseosas, haciendo un total de veinte productos, cada uno de estos se agitó antes abrirse y en el caso de las gaseosas, primero se eliminó el gas y posteriormente se tomó una fracción de éste.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Muestra	Presentación	Información en etiqueta
A	Limón. 1.5 L	20mg de Na ⁺ en 200 mL
B	Naranja 600 mL	40mg de Na ⁺ en 200 mL
C	De Cola. 355 mL	46mg de Na ⁺ en 200 mL
D	De Cola. 355 mL	Sin información
E	Limón. 600 mL	71mg de Na ⁺ en 200 mL
F	Toronja. 355 mL	15mg de Na ⁺ en 200 mL
G	Lima-limón. 500 mL	<25mg de Na ⁺ en 200 mL
H	Limón. 700 mL	35mg de Na ⁺ en 200 mL
I	Pepino limón con teavigo. 1L	6mg de Na ⁺ en 200 mL
J	Jamaica. 600mL	29.35mg de Na ⁺ y 18.35mg de K ⁺ en 125 mL
K	Frambuesa. 695 mL	10mg de Na ⁺ en 200 mL
L	Cítricos. 600 mL	17.6mg de Na ⁺ en 100 mL
M	Limón. 500 mL	70mg de Na ⁺ en 200 mL
N	Jamaica. 670 mL	16mg de Na ⁺ en 200 mL
Ñ	Limón. 500 mL	110mg de Na ⁺ y 58mg de K ⁺ en 240 mL
O	Limonada. 500 mL	110mg de Na ⁺ y 30mg de K ⁺ en 240 mL
P	Fresa-Kiwi. 750mL	110mg de Na ⁺ y 30mg de K ⁺ en 240 mL
Q	Lima limón. 600 mL	40mg de Na ⁺ y 10mg de K ⁺ en 100 mL
R	Moras. 600 mL	93mg de Na ⁺ y 42mg de K ⁺ en 240 mL
S	Piña-naranja. 591mL	110mg de Na ⁺ y 30mg de K ⁺ en 240 mL

Tabla III.1.4.1 Información de las muestras. Bebidas dietéticas: A-G muestras gaseosas, H-J aguas saborizadas y K-N muestras de té. Bebidas hidratantes: Ñ-S.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.2 Métodos

III.2.1 Evaluación del sistema ISE

III.2.1.1 Estabilización y activación de los electrodos

Todos los electrodos se adquirieron completamente ensamblados a excepción del electrodo de potasio, a este se le colocó la membrana intercambiadora. Para estabilizarlos se siguió el siguiente procedimiento general: 1) llenado de las cámaras de cada uno de los electrodos con sus respectivas disoluciones y 2) colocación en las respectivas soluciones de almacenamiento; una vez sumergidos se dejaron así alrededor de cuatro semanas. Posteriormente, se activaron haciendo mediciones diariamente durante tres semanas con estándares de concentraciones de 10, 100 y 1000mg*L⁻¹ para Cl⁻, K⁺ y Na⁺ y de 1 y 10mg*L⁻¹ para F⁻, hasta obtener respuestas reproducibles y lineales.

III.2.1.2 Linealidad por Estándar Externo (E.E)

III.2.1.2.1 Cloruros, Potasio y Sodio

Se prepararon en tres días diferentes disoluciones con ISA de cada una de las nueve concentraciones siguientes para los iones Cl⁻, K⁺ y Na⁺: 10, 30, 50, 70, 100, 300, 500, 700 y 1000mg*L⁻¹. Se midió el potencial de cada una de las disoluciones, se graficó el logaritmo de la concentración contra su respuesta y se calculó el coeficiente de determinación (r^2). El criterio de aceptación que se consideró fue de $r^2 \geq 0.9800$, según la guía de validación de Métodos Analíticos [4].

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1.2.2 Fluoruros

Se prepararon en tres días diferentes disoluciones con ISA de cada una de las cinco concentraciones siguientes para el ion F^- : 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y $2.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El punto central de la curva correspondió al límite máximo permitido en agua purificada de acuerdo con la NOM-201-SSA1-2000. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Secretaría de Salud ^[29]. Se midió el potencial de cada una de las disoluciones. Se graficó el logaritmo de la concentración contra su respuesta y se calculó el coeficiente de determinación (r^2). El criterio de aceptación que se consideró fue de $r^2 \geq 0.9800$, de acuerdo con la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

II.2.1.3 Linealidad por Adiciones Estándar (A.E)

II.2.1.3.1 Cloruros, Potasio y Sodio

Se prepararon disoluciones a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para los iones Cl^- , K^+ y Na^+ , consideradas como muestras "sintéticas". Posteriormente, se hicieron cinco adiciones correspondientes al incremento de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada ion en evaluación. Se utilizó una alícuota de 0.25mL de la solución estándar de $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Antes y después de cada incremento se registró el potencial de la disolución. Se graficó el logaritmo de la concentración contra su respuesta y se calculó el coeficiente de determinación (r^2). El criterio de aceptación que se consideró fue de $r^2 \geq 0.9800$, según la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

Las mediciones del ion fluoruro no fueron evaluados por adiciones estándar.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1.4 Precisión del sistema

III.2.1.4.1 Reproducibilidad en las curvas de calibración por Estándar Externo

Se prepararon por triplicado las soluciones en un rango de 10, 30, 50, 70, 100, 300, 500, 700 y 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cl^- , K^+ y Na^+ y de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para F^- . Se registraron sus respuestas correspondientes. Se construyeron las curvas de calibración del logaritmo de la concentración contra su respuesta en tres días diferentes durante un periodo de cuatro semanas. Se calculó el coeficiente de variación (C.V.) promedio para la pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación.

III.2.1.4.2 Reproducibilidad en las curvas de calibración por Adiciones Estándar

Se prepararon por triplicado las disoluciones consideradas como muestras sintéticas, a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cl^- , K^+ y Na^+ . Se hicieron adiciones correspondientes al incremento de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y antes y después de cada incremento se registro el potencial de la disolución. Se construyeron las curvas de calibración con el logaritmo de la concentración contra su respuesta, en tres días diferentes durante un periodo de cuatro semanas. Se calculó el coeficiente de variación (C.V.) promedio para la pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación.

III.2.1.4.3 Mediciones por Estándar Externo

Se prepararon por sextuplicado disoluciones sintéticas a una concentración de 50 y 100mg*L⁻¹ para Cl⁻, K⁺ y Na⁺ y de 1.0 y 1.5mg*L⁻¹ para F⁻ y se analizaron en el mismo día. Para cada disolución se determinó su concentración por interpolación en la curva de calibración para evaluar su repetibilidad y se calculó el coeficiente de variación en su respuesta. El criterio de aceptación del sistema para métodos fisicoquímicos es un coeficiente de variación (C.V.) ≤1.5%, según la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

III.2.1.4.4 Reproducibilidad de las mediciones por Estándar Externo

Se prepararon por triplicado disoluciones sintéticas a una concentración de 50 y 100mg.L⁻¹ para Cl⁻, K⁺ y Na⁺ y de 1.0 y 1.5mg.L⁻¹ para F⁻ y se analizaron en cuatro días diferentes durante una semana. Para cada disolución se determinó su concentración por extrapolación en la curva de calibración y se calculó su coeficiente de variación.

III.2.1.4.5 Mediciones por Adiciones Estándar

Se prepararon por sextuplicado disoluciones sintéticas a una concentración de 10mg*L⁻¹ para Cl⁻, K⁺ y Na⁺ que se analizaron en el mismo día y se determinaron por el método de adiciones estándar para evaluar la repetibilidad. Se calculó el coeficiente de variación para su respuesta. El criterio de aceptación del sistema para métodos fisicoquímicos es un coeficiente de variación (C.V.) ≤1.5%, según la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

III.2.1.4.6 Reproducibilidad de las mediciones por Adiciones Estándar

Se prepararon por triplicado disoluciones sintéticas a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cl^- , K^+ y Na^+ y fueron analizadas en cuatro días diferentes por el método de adiciones estándar. Se calculó su concentración y coeficiente de variación.

III.2.1.5 Límites de detección

Las curvas de calibración evaluadas por estándar externo en un rango de concentración de 1, 2, 3, 4 y $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ permitieron estimar el límite de detección (LD) para los electrodos de sodio, potasio y cloruros, el de fluoruros se estimó con la curva obtenida en el intervalo de $0.5\text{-}2.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se calculó la pendiente (b), el coeficiente de determinación (r^2), la desviación estándar de regresión ($S_{x/y}$) y el intervalo de confianza para la pendiente ($IC(b)$), para calcular el límite de detección con la siguiente ecuación ^[4]:

$$LD = (3.3 * S_{x/y})/b$$

III.2.2 Evaluación del método ISE

III.2.2.1 Linealidad por Adiciones Estándar

III.2.2.1.1 Sodio, Potasio y Cloruros

Se prepararon por triplicado las disoluciones de las muestras considerando, una muestra representativa de cada grupo: una saborizada; un té, una gaseosa y una hidratante, las cuales se eligieron por tener un mayor número de ingredientes. Se tomó una alícuota de la muestra y se diluyó para ajustarla a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para los iones Cl^- , K^+ y Na^+ . Posteriormente se hicieron cinco adiciones correspondientes al incremento de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada ion en evaluación utilizando una alícuota de 0.25mL de la solución estándar de $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Antes y después de cada incremento se registró el potencial de la disolución. Se graficó el logaritmo de la concentración contra su respuesta y se calculó el coeficiente de determinación (r^2). El criterio de aceptación que se consideró fue de $r^2 \geq 0.9800$, según la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

El procedimiento anterior no se realizó para fluoruro por adiciones estándar, considerando que la calibración del electrodo de F^- a bajos niveles es suficientemente sensible y reproducible por la técnica de estándar externo ^[22].

III.2.2.2 Precisión

III.2.2.2.1 Reproducibilidad en las curvas de calibración por Adiciones Estándar

Se prepararon por triplicado las disoluciones de las muestras con ISA, tomando una alícuota de agua saborizada previamente analizada por estándar externo para diluirla a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cl^- , K^+ y Na^+ . Se hicieron adiciones correspondientes al incremento de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, antes y después de cada incremento se registró el potencial de la disolución. Se construyeron las curvas de calibración con el logaritmo de la concentración contra su respuesta, en cuatro días diferentes durante tres semanas. Se calculó el coeficiente de variación (C.V.) promedio para la pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación.

III.2.2.2.2 Mediciones por Estándar Externo

Se prepararon por sextuplicado disoluciones de cada muestra tomando volúmenes de agua saborizada, té, bebida hidratante y gaseosa, sin hacer dilución únicamente con la adición correspondiente de ISA, para Cl^- , F^- , K^+ y Na^+ . Para cada solución se calculó su concentración y su coeficiente de variación. El criterio de aceptación para el método es un coeficiente de variación (C.V.) $\leq 2\%$, según la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.2.2.2.3 Reproducibilidad en las mediciones por Estándar Externo

Se prepararon por triplicado disoluciones tomando volúmenes de una muestra de agua saborizada sin hacer dilución, únicamente con la adición correspondiente de ISA, para Cl^- , F^- , K^+ y Na^+ . Para cada solución se calculó su concentración y su coeficiente de variación.

III.2.2.2.4 Mediciones por Adiciones Estándar

Se prepararon por sextuplicado alícuotas de la muestras y se diluyeron para ajustar a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para Cl^- , K^+ y Na^+ . A cada disolución se le registró su potencial inicial y se adicionaron cuatro volúmenes de 0.25mL del estándar de $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ correspondiendo a un incremento en concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, antes y después de cada incremento se registró su potencial. Se calculó el coeficiente de variación para la respuesta. El criterio de aceptación para el método es un coeficiente de variación (C.V.) $\leq 2\%$, según la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

III.2.2.2.5 Reproducibilidad en las mediciones por Adiciones Estándar

Se prepararon por triplicado alícuotas de una muestra de agua saborizada y se diluyó para ajustar a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cl^- , K^+ y Na^+ y se analizaron por adiciones estándar. Se calculó el coeficiente de variación para su concentración.

III.2.3 Evaluación del sistema por flamometría

III.2.3.1 Linealidad por Estándar Externo

III.2.3.1.1 Linealidad de Na⁺

Se preparó la curva de linealidad con triplicados de cada una de las seis concentraciones: 1, 2, 3, 4, 5 y 6mg*L⁻¹ de Na⁺. Se leyó cada una de las soluciones y se graficó la concentración contra el porcentaje de emisión. Se calculó el coeficiente de determinación (r^2). El criterio de aceptación que se consideró fue de $r^2 \geq 0.9800$, según la guía de validación de Métodos Analíticos [4].

III.2.3.1.2 Linealidad de K⁺

Se preparó la curva de calibración con triplicados de cada una de las cinco concentraciones: 2, 4, 6, 8 y 10mg*L⁻¹ de K⁺. Se leyó cada una de las disoluciones y se graficó la concentración contra el porcentaje de emisión. Se calculó el coeficiente de determinación (r^2). El criterio de aceptación que se consideró fue de $r^2 \geq 0.9800$, según la guía de validación de Métodos Analíticos [4].

III.2.3.2 Límites de detección

A partir de las curvas de calibración obtenidas por estándar externo para ambos elementos, se calculó el valor de la pendiente (b), el coeficiente de determinación (r^2), la desviación estándar de regresión (S_x/y) y el intervalo de confianza para la pendiente (IC(b)), para calcular el límite de detección (LD) con la siguiente ecuación [4]:

$$LD = (3.3 * S_x/y)/b$$

III.2.3.3 Precisión

III.2.3.3.1 Reproducibilidad en las curva de calibración por Estándar Externo

Se prepararon por triplicado las disoluciones de 2, 4, 6,8 y 10mg*L⁻¹ de K⁺ y de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mg*L⁻¹ de Na⁺. Se registraron sus lecturas y se graficó la concentración contra el % de emisión, posteriormente se construyeron curvas de calibración en tres días diferentes durante cuatro semanas y por último se determinó el coeficiente de variación (C.V.) promedio para la pendiente, ordenada al origen y coeficiente de determinación.

III.2.3.3.2 Mediciones por Estándar Externo. Disoluciones estándar

Se prepararon por sextuplicado disoluciones a concentraciones de 4 y 6mg*L⁻¹ de K⁺ y de 3 y 4mg*L⁻¹ de Na⁺. Para cada solución se registró su lectura, se calculó su concentración en la curva de calibración y coeficiente de variación. El criterio de aceptación para el método es un coeficiente de variación (C.V.) ≤1.5%, según la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

III.2.3.3.3 Reproducibilidad en las mediciones por Estándar Externo

Se prepararon por triplicado disoluciones a concentraciones de 4 y 6mg*L⁻¹ de K⁺ y de 3 y 4mg*L⁻¹ de Na⁺ por tres días durante una semana. Para cada solución se registró su lectura y se calculó su concentración por extrapolación en la curva de calibración. Posteriormente se calculó el coeficiente de variación para su concentración.

III.2.4 Evaluación del método por flamometría

III.2.4.1 Precisión del método

III.2.4.1.1 Mediciones por Estándar Externo

Se prepararon por sextuplicado soluciones de una muestra de agua saborizada a concentraciones cercanas a $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos filtros. A cada solución se registró su lectura y se calculó su concentración por extrapolación en la curva de calibración. Posteriormente se calculó el coeficiente de variación para la concentración. El criterio de aceptación para el método es un coeficiente de variación (C.V.) $\leq 2\%$, según la guía de validación de Métodos Analíticos ^[4].

III.2.4.1.2 Reproducibilidad en las mediciones por Estándar Externo

Se prepararon por triplicado alícuotas de una muestra de agua saborizada por tres días durante una semana, y se diluyeron tomando en cuenta la concentración obtenida por adiciones estándar de ISE, para ajustar su concentración de potasio y de sodio a un valor cercano a $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para cada solución se registró su lectura y se calculó su concentración por extrapolación en la curva de calibración. Posteriormente se calculó el coeficiente de variación para su concentración.

III.2.4 Determinación de iones en las muestras

III.2.4.1 ISE

III.2.4.1.1 Estándar externo

Se prepararon por triplicado alícuotas de las muestras (sin hacer dilución) a las cuales se les adicionó ISA, para el análisis de los cuatro iones. Se registró el potencial a cada una de ellas con los diferentes electrodos. El calculo la concentración de los iones en las muestras extrapolando en la curva de calibración en un rango de $10\text{-}1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cl^- , K^+ y Na^+ y de $0.5\text{-}2.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para F^- y considerando el efecto de dilución debido al volumen de ISA agregado.

III.2.4.1.2 Adiciones estándar

Se prepararon por triplicado soluciones de la muestra ajustándola a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tomando como guía la concentración obtenida por estándar externo para Cl^- , K^+ y Na^+ . Se hicieron adiciones para incrementar en $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentración de las muestras. Antes y después de la adición se registró el potencial y se calculó la concentración de la muestra apoyándose de las fórmulas ^[36] siguientes:

$$C_{\text{muestra}} = QC_{\text{estándar}}$$

donde:

C_{muestra} = concentración de la muestra o de la disolución inicial

$C_{\text{estándar}}$ = concentración del estándar que se utiliza para las adiciones

Q = factor, que se corresponde a:

$$Q = \frac{p \cdot r}{((1+p)10^{\Delta E/S})-1}$$

III. PARTE EXPERIMENTAL

donde:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

S = pendiente del electrodo

p = (volumen de estándar)/(volumen de la muestra con ISA)

r = (volumen de muestra con ISA)/(volumen de la muestra)

Las concentraciones se reportan con el intervalo de concentración correspondiente.

III.2.4.2 Flamometría

III.2.4.2.1 Estándar externo

Se prepararon por triplicado disoluciones de las muestras, diluyéndose en agua desionizada para ajustarlas entre 4 y 6mg*L⁻¹ para K⁺ y entre 3 y 4mg*L⁻¹ para Na⁺. Se registró el porcentaje de emisión, se calculó la concentración de la alicuota de la muestra a partir de la curva de calibración (en un rango de 2-10mg*L⁻¹ para K⁺ y de 1-6mg*L⁻¹ para Na⁺) y se consideró el factor de dilución respectivo para obtener la concentración total. Las concentraciones se reportan con el intervalo de concentración respectivo.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Evaluación del sistema ISE

IV.1.1 Linealidad por Estándar Externo

IV.1.1.1 Sodio, Potasio, Cloruro y Fluoruros

En las curvas de calibración promedio para sodio, potasio, cloruro y fluoruros presentadas en las figuras IV.1.1.1.1 y IV.1.1.1.2, se gráfica el potencial en mV contra el logaritmo de la concentración, esta última en unidades de $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

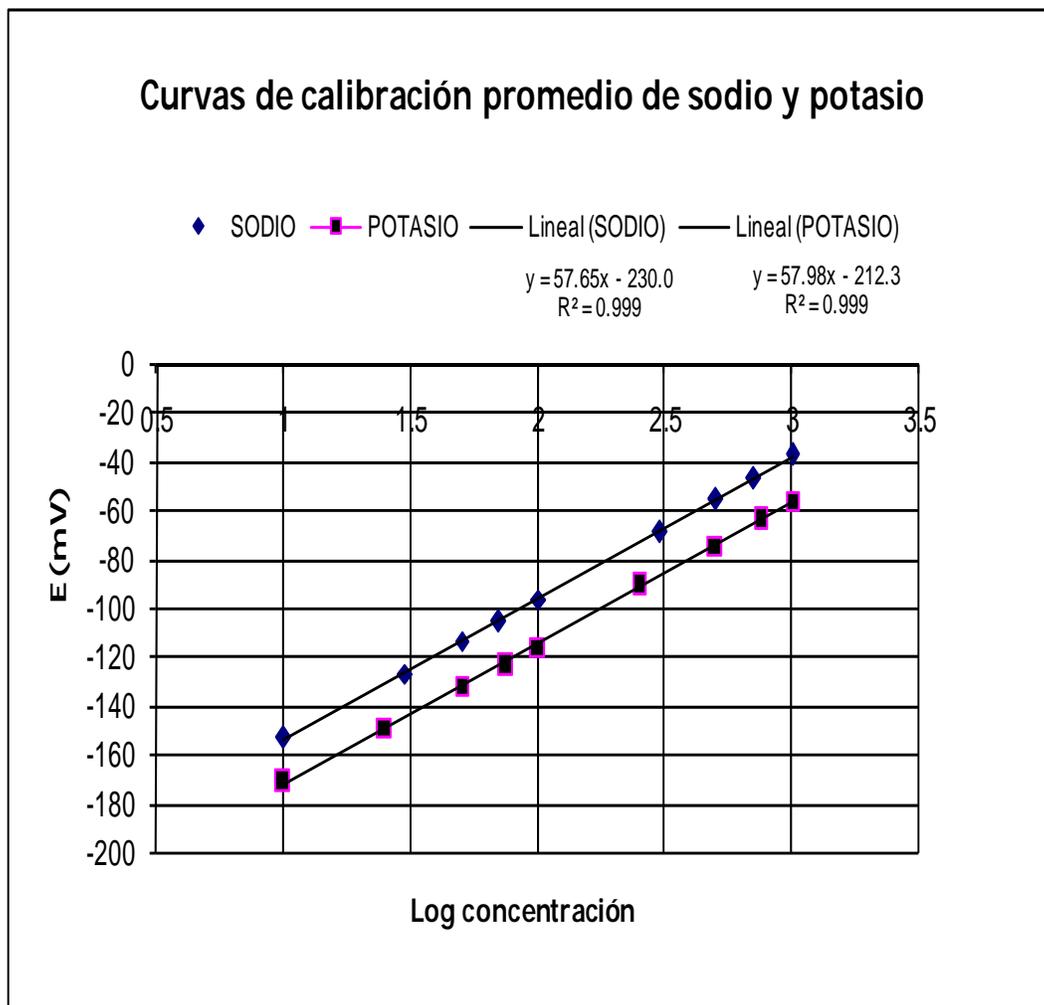


Fig. IV.1.1.1.1 Curva de calibración promedio para sodio y potasio por el método de estándar externo. Rango de concentración de $10\text{-}1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

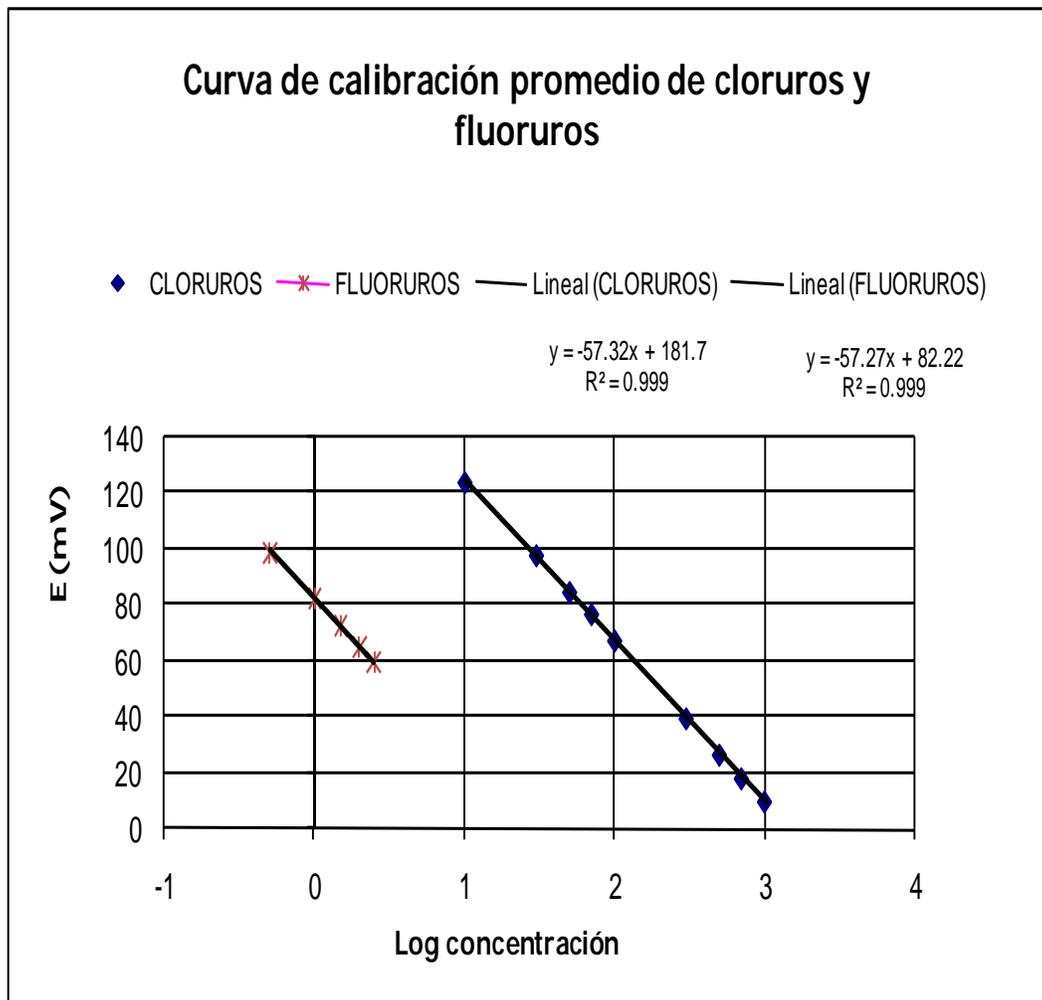


Fig. IV.1.1.1.3 Curvas de calibración promedio por estándar externo. Cloruros en un rango de concentración de 10-1000mg*L⁻¹ y fluoruros de 0.5-2.5mg*L⁻¹.

Para Cl⁻, K⁺, Na⁺ y F⁻ se cumplen el criterio de $r^2 \geq 0.98$ ya que todos lo sistemas presentaron coeficientes de correlación iguales a 0.999, con excepción del cloruro con un R² de 0.9927, por lo que se demuestra que todos los sistemas presentaron respuesta lineal en los rangos de 10-1000mg.L⁻¹ para Cl⁻, K⁺ y Na⁺ y de 0.5-2.5mg.L⁻¹ para F⁻. Las pendientes correspondieron al valor ideal para los electrodos de 54-60mV/concentraciones usadas para calibrar que difieran en un factor de diez, mostrando su óptimo funcionamiento con las soluciones estándar.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1.2 Linealidad por Adiciones Estándar

IV.1.2.1 Sodio, Potasio y Cloruros

Las curvas de calibración obtenidas por el método de adiciones estándar se presentan en las figuras IV.1.2.1.1 para los iones Na^+ y K^+ , y IV.1.2.1.2 para Cl^- . En las graficas se representa el potencial en mV contra el log concentración, ésta última en unidades de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

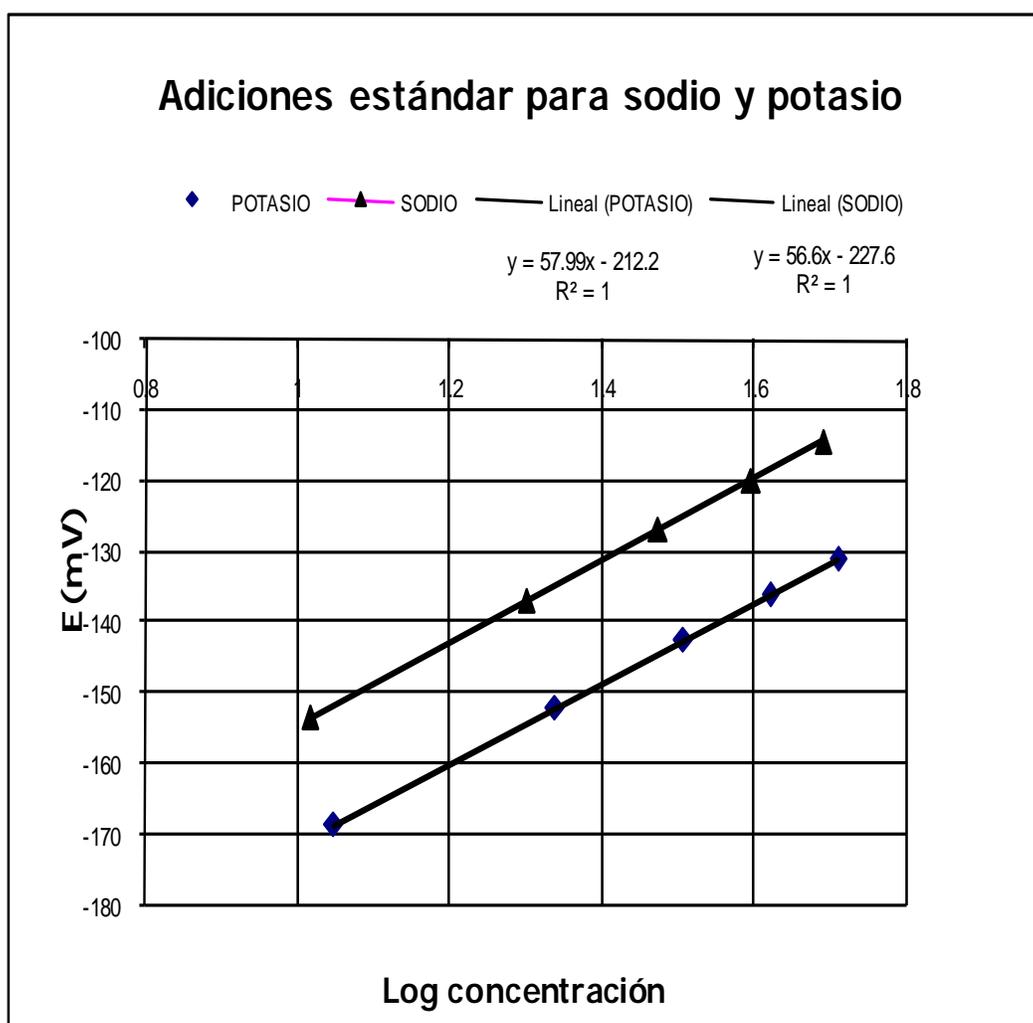


Fig. IV.1.2.1.1 Curva de calibración promedio por adiciones estándar para sodio y potasio. Muestra: agua desionizada con $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Incrementos de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

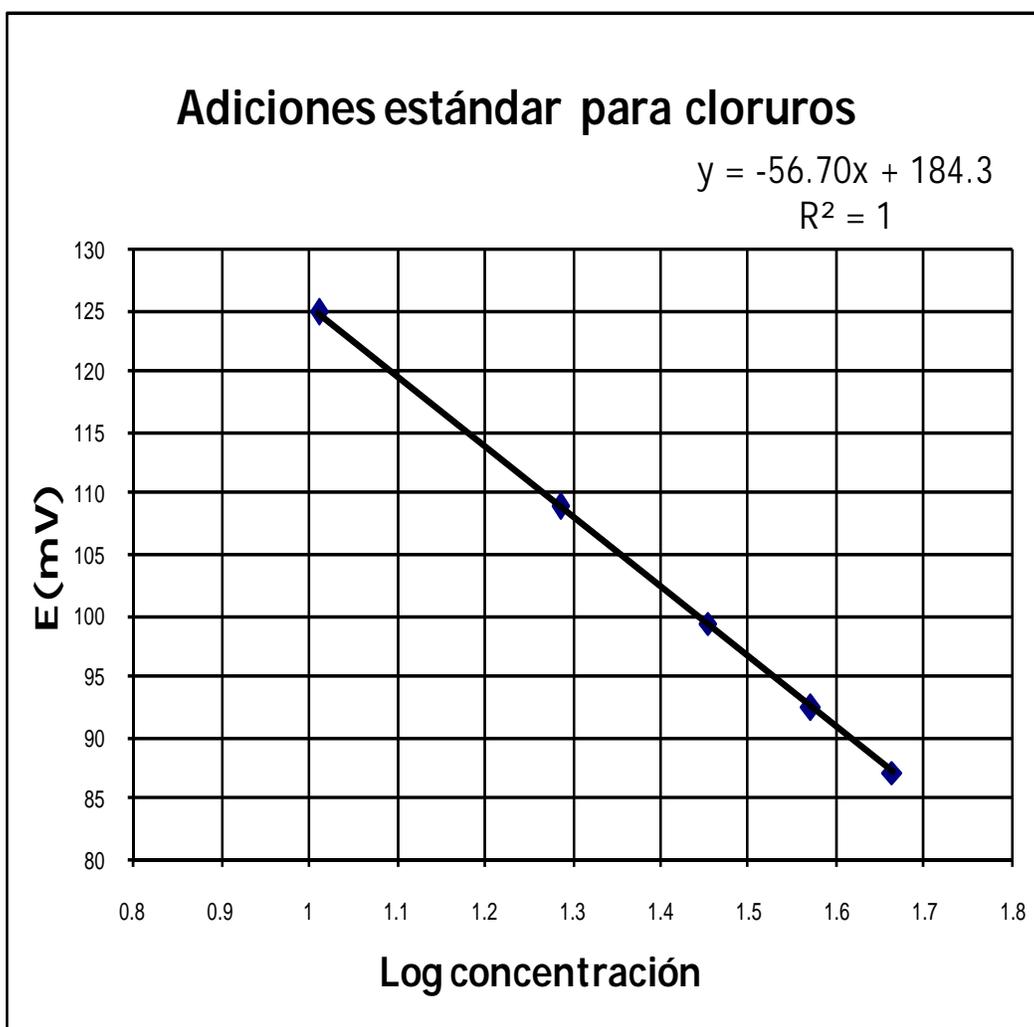


Fig. IV.1.2.1.2 Curva de calibración promedio para Cl^- por el método de adiciones estándar. Muestra: agua desionizada con $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl^- . Incrementos de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En las figuras de la IV.1.2.1.1 y IV.1.2.1.2 se observan coeficientes de determinación (r^2) iguales a 1, por lo tanto superiores a 0.98 según el criterio de aceptación. Los valores de las pendientes en los tres casos se encontraron dentro de intervalo óptimo de 54-60mV/ factor de concentración de 10, indicando su excelente funcionamiento.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1.3 Precisión

IV.1.3.1 Reproducibilidad en las curvas de calibración por Estándar Externo

En la tabla IV.1.3.1.1 se presentan los valores promedio de la pendiente, ordenada al origen y coeficiente de determinación (R^2) de las curvas de calibración realizadas por estándar externo con sus respectivos coeficientes de variación.

ION	PENDIENTE PROMEDIO (C.V)	ORDENADA PROMEDIO (C.V)	COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN (R^2) PROMEDIO (C.V)
Cl ⁻	-57.725(0.5)	183.05(2.3)	0.9927(0.008)
F ⁻	-57.271(1.4)	82.225(0.5)	0.9997(0.02)
K ⁺	57.657(1.8)	-230.04(1.2)	0.9994(0.06)
Na ⁺	57.989(0.5)	-212.3(0.5)	0.9998(0.006)

Tabla IV.1.3.1.1 Reproducibilidad en los parámetros de la curva de calibración por estándar externo para n=4. n: número de semanas.

En la tabla IV.1.3.1.1 se observa que se obtuvieron coeficientes de variación inferiores a 2.3% para todos los parámetros y que la mayor variabilidad se presentó en la ordenada al origen de cloruro y la pendiente de electrodo de potasio. Los coeficientes de correlación lineal presentaron muy baja variación, inferior al 0.1%.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1.3.2 Reproducibilidad en las curvas de calibración por Adiciones Estándar

En la tabla IV.1.3.2.1 se muestran los valores de la pendiente, ordenada al origen, coeficiente de determinación (R^2) y en paréntesis los coeficientes de variación de los parámetros de las curvas por adiciones estándar, para los iones Cl^- , K^+ y Na^+ .

ION	PENDIENTE PROMEDIO (C.V)	ORDENADA PROMEDIO (C.V)	COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN (R^2) PROMEDIO (C.V)
Cl^-	-56.7(1.2)	184.3(1.1)	1(0)
K^+	55.65(1.0)	-229.3(0.3)	1(0)
Na^+	58.07(0.15)	-212.3(0.07)	1(0)

Tabla IV.1.3.2.1 Reproducibilidad en los parámetros de la curva de calibración por adiciones estándar para $n=4$. Muestra: agua desionizada con 10mg.L^{-1} de los iones.

En la tabla IV.1.3.2.1 se observa que se obtuvieron coeficientes de variación muy bajos, inferiores a 1.2%. En este caso de adiciones estándar se obtuvo una menor variación en las medidas para los electrodos de potasio y sodio, mientras que para el de cloruros aumentó la variabilidad de la pendiente en comparación con las curvas por estándar externo. Se observa que globalmente el método de adiciones estándar presenta menos variabilidad que el de estándar externo. Los coeficientes de correlación lineal fueron de la unidad y los coeficientes de variación de cero.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1.3.3 Mediciones por Estándar Externo

En la tabla IV.1.3.3.1 aparecen las concentraciones obtenidas para cada una de las seis "muestras sintéticas" que se prepararon a una concentración de 50 y 100mg*L⁻¹ para los iones Na⁺, K⁺ y Cl⁻ y de 1.0 y 1.5mg*L⁻¹ para F⁻. Las disoluciones se analizaron en un mismo día. En la tabla IV.1.3.3.1 aparecen los potenciales promedio y su respectivo coeficiente de variación.

	Na ⁺		K ⁺		Cl ⁻		F ⁻	
Concentración preparada (mg*L ⁻¹)								
	50	100	50	100	50	100	1	1.5
Concentración obtenida (mg*L ⁻¹)								
	49.6	101.4	47	96.1	47.2	95.3	0.97	1.43
	49.6	101.8	47	96.1	47.1	95.7	0.98	1.42
	49.4	101.4	46.4	95.4	47.6	95.3	0.94	1.42
	49.8	101.8	46.8	95.8	47.6	96.1	0.95	1.43
	50.2	101	46.1	95	47.4	95.7	0.95	1.43
	50.4	101.4	46.3	94.6	47.8	96.1	0.95	1.44
Promedio	49.8	101.4	46.6	95.5	47.5	95.7	0.96	1.43
C.V	0.77	0.30	0.86	0.66	0.60	0.36	1.5	0.47
Criterio de aceptación: ≤1.5%								

Tabla IV.1.3.3.1 Repetibilidad del método de estándar externo a concentraciones de 50 y 100mg*L⁻¹ de los iones Na⁺, K⁺ y Cl⁻ y de 1.0 y 1.5mg*L⁻¹ para F⁻.

De acuerdo con la tabla IV.1.3.3.1 todas las concentraciones evaluadas presentaron buena repetibilidad cumpliendo con el criterio de aceptación, únicamente 1mg*L⁻¹ de fluoruros presentó el mayor coeficiente de variación y favorablemente esta dentro del límite permitido.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1.3.4 Reproducibilidad en las mediciones por Estándar Externo

En la tabla IV.1.3.4.1 se presenta la reproducibilidad para las concentraciones de 50 y 100mg*L⁻¹ para Na⁺, K⁺ y Cl⁻ y de 1.0 y 1.5mg*L⁻¹ para F⁻ evaluadas en cuatro días durante una semana.

	Na ⁺		K ⁺		Cl ⁻		F ⁻	
	Concentración preparada (mg*L ⁻¹)							
	50	100	50	100	50	100	1	1.5
	Concentración obtenida (mg*L ⁻¹)							
	51.6	98.1	54.6	96.4	55	109	1.001	1.506
	49.7	98.6	51.6	95.8	56.7	108	0.974	1.500
	50.4	97.3	57.7	97.3	55.6	106	0.978	1.451
	49.9	96.7	56.8	93.9	52.4	104	1.013	1.514
Promedio	50.4	97.7	55.2	95.8	54.9	106.7	0.992	1.493
C.V	1.7	0.9	4.9	1.5	3.3	2.1	1.9	1.9

Tabla IV.1.3.4.1 Reproducibilidad del método de estándar externo a concentraciones de 50 y 100mg*L⁻¹ de los iones Na⁺, K⁺ y Cl⁻ y de 1.0 y 1.5mg*L⁻¹ para F⁻.

En la tabla IV.1.3.4.1 se observa que las mayores variaciones se presentaron a concentraciones de 50mg*L⁻¹ para los iones sodio, cloruro y potasio, en éstos últimos dos y en especial el potasio mostró el mayor coeficiente de variación. El electrodo de fluoruros dio la misma variación para ambas concentraciones.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1.3.5 Mediciones por Adiciones Estándar

En la tabla IV.1.3.5.1 aparece la concentración obtenida y su porcentaje de variación para cada una de las seis "muestras sintéticas" que se prepararon a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las disoluciones se analizaron en un mismo día.

	Cl⁻	K⁺	Na⁺
	Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	10.9	9.37	10.5
	10.8	9.05	10.5
	10.7	9.14	10.4
	10.5	9.14	10.2
	10.5	9.1	10.3
	10.7	9.0	10.5
Promedio	10.68	9.13	10.4
C.V	1.5	1.40	1.22
Criterio de aceptación: $\leq 1.5\%$			

Tabla IV.1.3.5.1. Repetibilidad del método de adiciones estándar. Muestra: agua desionizada con $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de los iones.

La precisión del sistema por adiciones estándar partiendo de una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ proporcionó un coeficiente de variación igual o menor a 1.5%, por lo que son bastante aceptables para Cl^- , K^+ y Na^+ . Para los tres electrodos se obtuvieron coeficientes de variación superiores respecto a los de estándar externo, la mejor precisión de este segundo método se puede deber a que se trabajó a mayores concentraciones (de 50 y $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1.3.6 Reproducibilidad en las mediciones por Adiciones Estándar

En la tabla IV.1.3.6.1 aparece la concentración obtenida y su porcentaje de variación para cada una de las seis "muestras sintéticas" que se prepararon a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las disoluciones se analizaron por cuatro días durante una semana.

	Cl⁻	K⁺	Na⁺
	Concentración($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	10.7	11.7	10.6
	10.8	11.5	10.4
	11.0	10.9	10.2
	10.5	10.5	10.2
Promedio	10.76	11.15	10.37
C.V	2.0	4.9	1.9

Tabla IV.1.3.6.1. Reproducibilidad del método de adiciones estándar. Muestra: agua desionizada con $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de los iones.

La mayor variabilidad la presentó el electrodo de potasio de acuerdo con la tabla IV.1.3.6.1 y ello se puede deber a la delicada constitución de su membrana. Los electrodos de sodio y cloruros mostraron reproducibilidades muy semejantes.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1.4 Límites de detección

Los límites de detección obtenidos a partir de las curvas de estándar externo y los límites de detección reportados en los manuales de operación de los electrodos [36], [34], [35], [33], se presentan a continuación en la tabla IV.1.4.1:

Electrodo	Límite de detección teórico(LD) (mg*L⁻¹)	Límite de detección estimada(LD) (mg*L⁻¹)
Cl⁻	1.8	0.95
F⁻	0.02	0.08
K⁺	0.04	1
Na⁺	0.02	1

Tabla IV.1.4.1. Límites de detección indicado en el manual y obtenidos para todos los electrodos.

El electrodo que puede detectar concentraciones más baja es el de fluoruros, mostrando ser confiable para utilizarlo en el rango de concentración de 0.5-2.5mg*L⁻¹. Para cloruros el límite de detección fue inferior al reportado y cercano a la mitad, para potasio y sodio los límites obtenidos fueron superiores de manera considerable.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2 Evaluación del método ISE

IV.2.1 Linealidad por Adiciones Estándar

IV.2.1 Sodio, Potasio y Cloruros

En las figuras de la IV.2.1.1 a la IV.2.1.3 aparecen las curvas por el método de adiciones estándar para los iones cloruro, potasio y sodio para un agua saborizada, una gaseosa, un té y una bebida hidratante respectivamente. Todas éstas se diluyeron para obtener una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

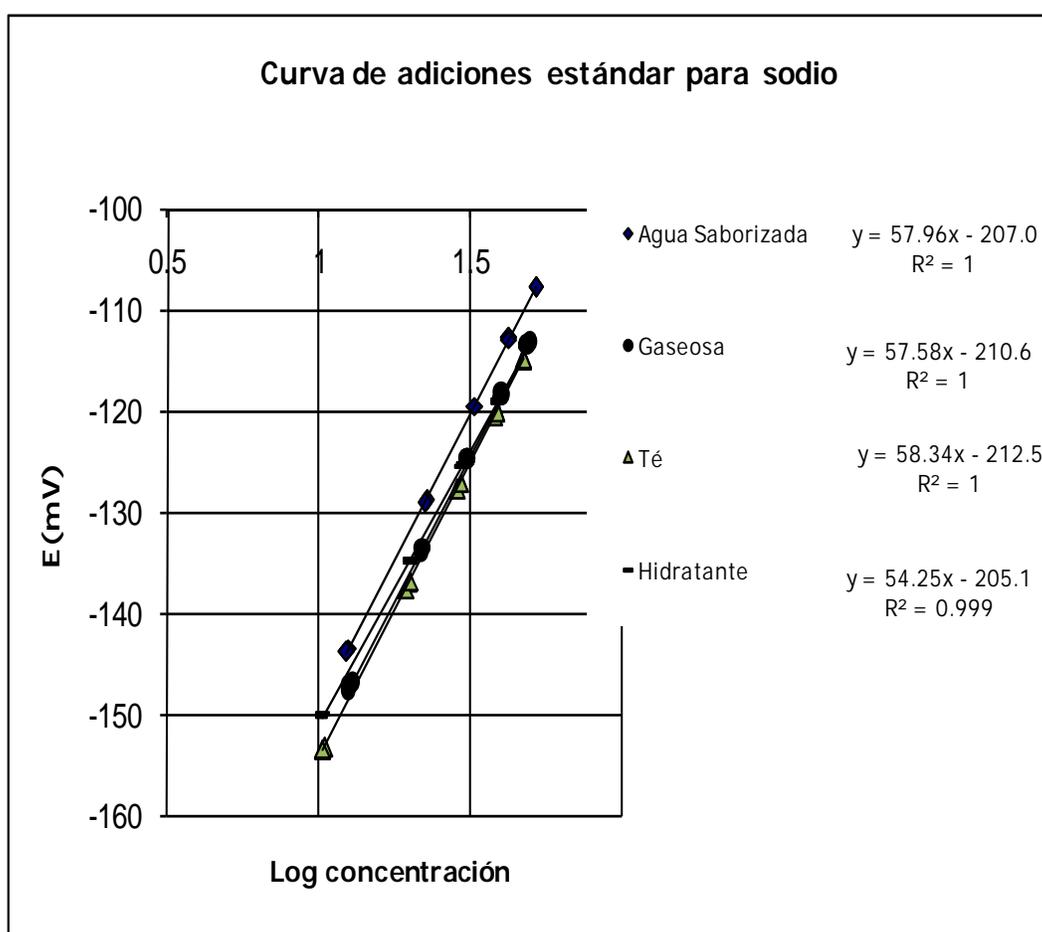


Fig. IV.2.1.1 Curva de adiciones estándar de sodio. Muestras: agua saborizada, gaseosa, té e hidratante, diluidas a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sodio. Incrementos de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

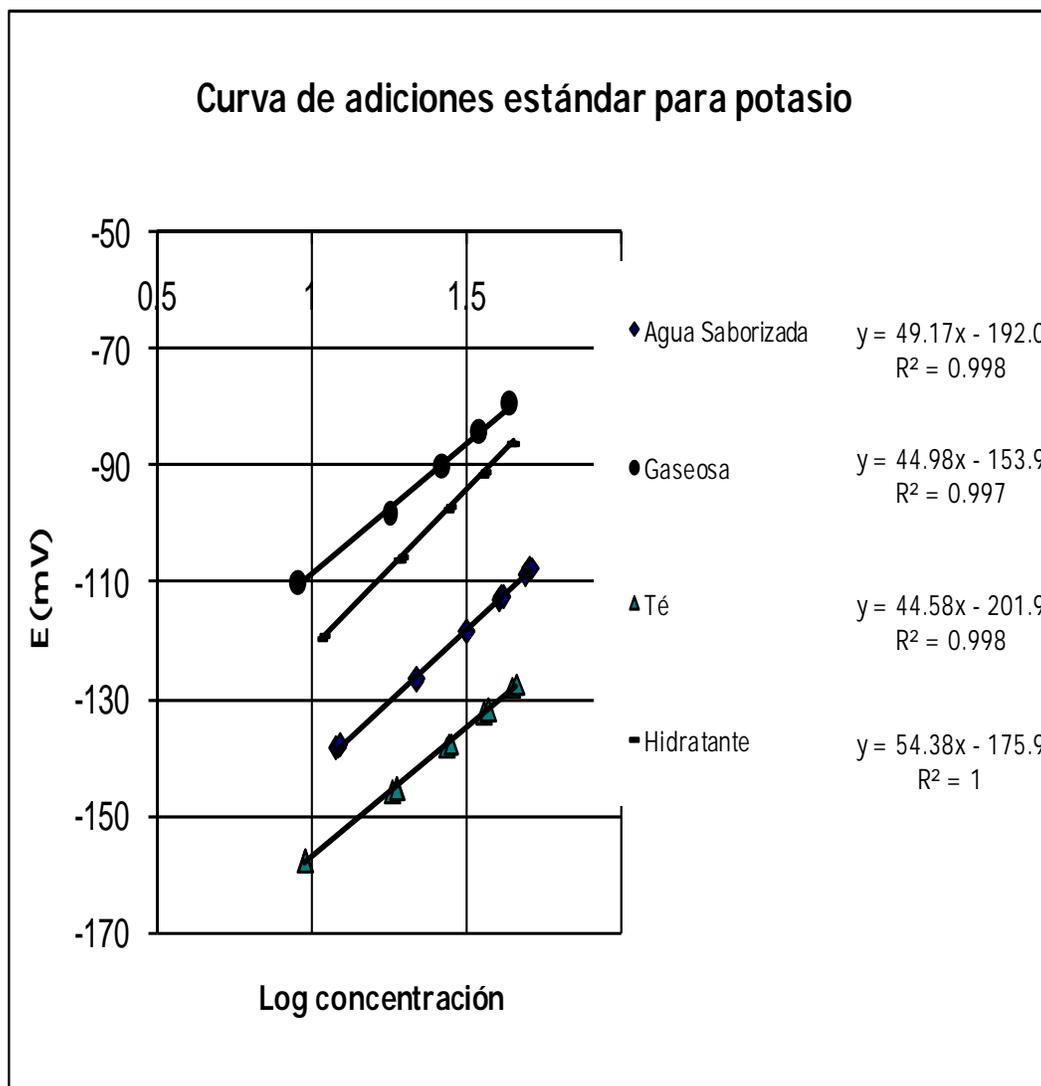


Fig. IV.2.1.2 Curva de adiciones estándar de potasio. Muestras: agua saborizada, gaseosa, té e hidratante, diluidas a una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de potasio. Incrementos de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

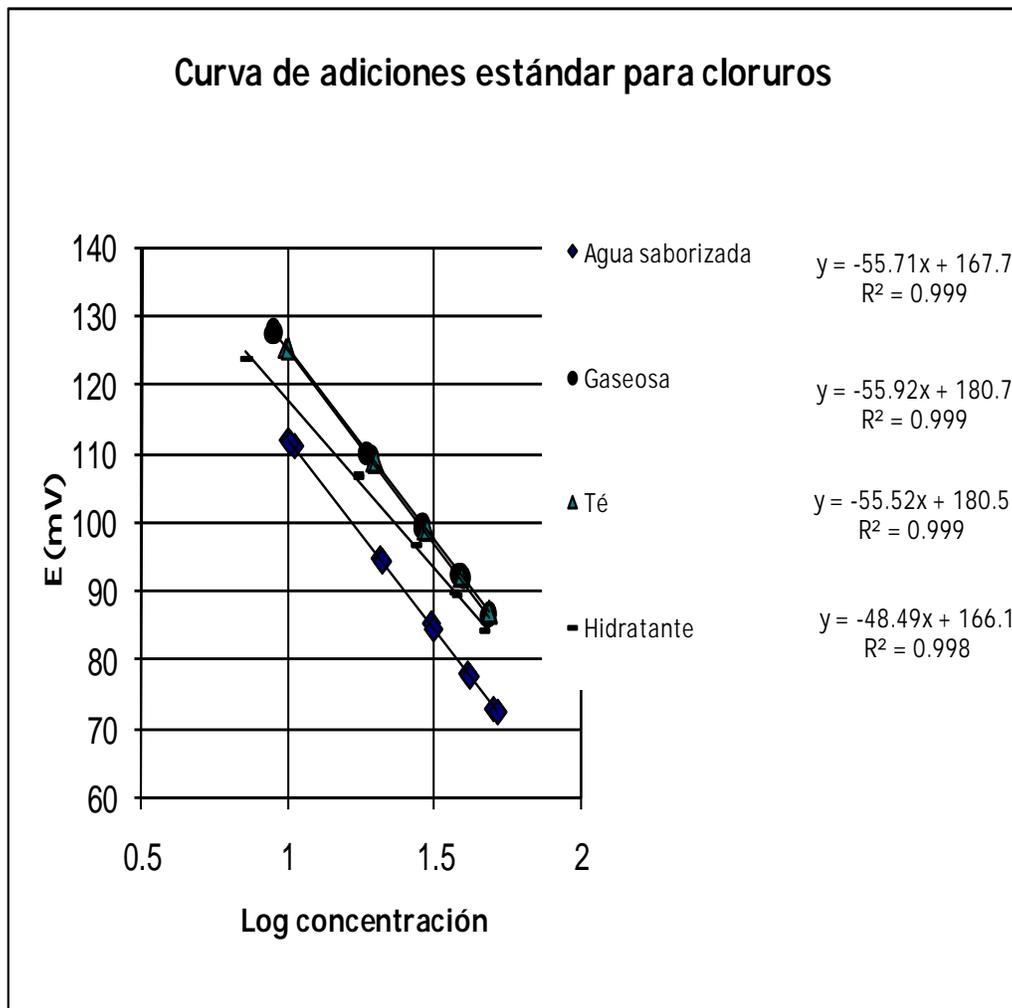


Fig. IV.2.1.3 Curva de adiciones estándar de cloruro. Muestras: agua saborizada, gaseosa, té e hidratante, diluidas a una concentración de $10\text{mg}^*\text{L}^{-1}$ de cloruro. Incrementos de $10\text{mg}^*\text{L}^{-1}$.

El coeficiente de correlación en todas las gráficas es superior a 0.99, indicándonos excelente linealidad muy probablemente por un despreciable efecto de interferentes en la matriz de la muestra. Las pendientes y los coeficientes de correlación para Na^+ y Cl^- son muy similares a los que se obtuvieron con las "muestras sintéticas" por adiciones estándar, como se muestra en la tabla IV.1.3.2.1. En las curvas de K^+ únicamente para la bebida hidratante se obtuvo una pendiente superior a $54\text{mV}/\text{factor de concentración de } 10$, y caso contrario se presentó en esta misma muestra para el electrodo de Cl^- .

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.2 Precisión

IV.2.2.1 Reproducibilidad en las curvas de calibración por Adiciones Estándar

Para este estudio se eligió una de las muestras de la sección anterior ya que no se encontró una diferencia notable en las pendientes para cada ión en relación al tipo de muestra. En la tabla IV.2.2.1.1 se presentan los valores de la pendiente, ordenada al origen, coeficiente de determinación (R^2) y en paréntesis los coeficientes de variación de las curvas por adiciones estándar para un agua saborizada, partiendo de una concentración de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para los iones Cl^- , K^+ y Na^+ .

ION	PENDIENTE PROMEDIO (C.V)	ORDENADA PROMEDIO (C.V)	COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN (R^2) PROMEDIO (C.V)
Cl^-	-56.892(1.03)	183.48(0.97)	0.9998(0.05)
K^+	54.242(1.52)	-173.52(1.90)	0.9990(.001)
Na^+	58.036(0.08)	-212.24(0.42)	0.9990(0.01)

Tabla IV.2.2.1.1 Reproducibilidad en los parámetros de la curva de calibración por adiciones estándar. Muestra: agua saborizada ajustada a $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de los iones.

Se obtuvieron coeficientes de variación muy bajos, parecidos a los que se obtuvieron con las "muestras sintéticas" (tabla IV.1.3.2.1), a excepción del electrodo de potasio el cual mostró los mayores coeficientes de variación para la pendiente y la ordenada al origen. Este electrodo posee una estructura compleja ya que incluye un módulo sensor que contiene una solución interna que está en contacto con una membrana porosa organofílica, esta última sirve de soporte para el intercambiador selectivo a potasio. El intercambiador es difícilmente regenerable por lo que con su uso prolongado se recomienda reemplazarlo por otro módulo (ver manual del electrodo) ^[36].

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.2.2 Mediciones por Estándar Externo

En la Tabla IV.2.2.2.1 se muestra la concentración para cada una de las seis soluciones que se prepararon a partir de una agua saborizada y que se analizaron sin hacer dilución, en un mismo día. En la tabla siguiente aparecen las concentraciones promedio y su respectivo porcentaje de variación.

	Na⁺	K⁺	Cl⁻
	Concentración(mg*L ⁻¹)		
	162	98.1	37.9
	161.4	97.3	37.6
	162	96.9	37.5
	162	96.5	37.6
	162	96.1	37.6
	162.7	95.8	37.3
Promedio	162	96.8	37.6
C.V	0.25	0.87	0.53
Criterio de aceptación: ≤2%			

Tabla IV.2.2.2.1. Repetibilidad del método de estándar externo. Muestra: agua saborizada con ISA sin hacer diluciones.

Con estos datos se observan coeficientes de variación muy bajos para cloruro y sodio, y un poco mayores para potasio, sin embargo los tres iones cumplen el criterio de aceptación, por lo que el método es preciso por estándar externo para una muestra de agua saborizada.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.2.3 Reproducibilidad en las mediciones por Estándar Externo

En la Tabla IV.2.2.3.1 se muestra la concentración para cada una de las tres soluciones que se prepararon a partir de una agua saborizada y que se analizaron sin hacer dilución por tres días durante una semana. En la tabla siguiente aparecen las concentraciones promedio y su respectivo porcentaje de variación.

	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
	Concentración(mg*L ⁻¹)		
	167.7	69.7	38.9
	171.3	66.2	37
	167.4	63.7	36.1
Promedio	169.5	66.5	37.3
C.V	1.2	4.5	3.8

Tabla IV.2.2.3.1. Reproducibilidad del método de estándar externo. Muestra: agua saborizada con ISA sin hacer diluciones.

El sodio tiene el menor coeficiente de variabilidad, el potasio por el contrario es alto y ello se atribuye interferencias de otros iones presentes en la muestra que afectan la actividad del intercambiador.

IV.2.2.4 Mediciones por Adiciones Estándar

En la Tabla IV.2.2.4.1 aparece la concentración determinada para cada una de las seis muestras de agua saborizada que se diluyeron en una concentración cercana a los 10mg*L⁻¹. Las disoluciones se evaluaron en un mismo día. En la tabla también aparecen las

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

concentraciones promedio de cloruro, potasio y sodio, así como su respectivo porcentaje de variación. Fluoruros no fue detectado.

	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺
	Conc(mg*L ⁻¹)		
	12.7	11.8	13.1
	12.7	12	13.1
	12.8	11.6	13.0
	12.8	11.9	13.2
	12.7	11.9	13.0
	12.7	11.7	13.1
Promedio	12.73	11.82	13.1
C.V	0.41	1.25	0.57
Criterio de aceptación: ≤2%			

Tabla IV.2.2.4.1. Repetibilidad del método de adiciones estándar. Muestra: agua saborizada ajustada a 10mg*L⁻¹ de los iones. F⁻ no fue detectado.

Los coeficientes de variación de la tabla IV.2.2.4.1 muestran una mayor variabilidad para el método por adiciones estándar que por el método de estándar externo para una marca de agua saborizada. Sin embargo las diferencias no son muy altas y se considera que la repetibilidad es aceptable para los tres iones.

IV.2.2.5 Reproducibilidad en las mediciones por Adiciones Estándar

En la Tabla IV.2.2.5.1 aparece la concentración determinada para cada una de las tres alícuotas de la muestra de agua saborizada que se diluyeron en una concentración cercana a los 10mg*L⁻¹ y se evaluaron por tres días durante una semana. En la tabla también aparecen las

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

concentraciones promedio de cloruro, potasio y sodio, así como su respectivo porcentaje de variación. Fluoruros no fue detectado.

	Na⁺	K⁺	Cl⁻
	Concentración(mg*L ⁻¹)		
	13.3	12.1	12.5
	13.1	11.9	11.9
	13.5	11.2	11.7
Promedio	13.3	11.73	12.03
C.V	1.5	4.0	3.5

Tabla IV.2.2.5.1. Reproducibilidad del método de adiciones estándar. Muestra: agua saborizada con ISA ajustada a 10mg*L⁻¹ de los iones.

Se observan coeficientes de variación semejantes, pero ligeramente inferiores a los que se presentan por estándar externo en la tabla IV.2.2.3.1. De acuerdo con lo anterior las concentraciones que se reportan para las muestras en la tabla IV.5.1 son las obtenidas por adiciones estándar.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3 Evaluación del sistema por flamometría

IV.3.1 Linealidad por Estándar Externo de K^+ y Na^+

IV.3.1.1 Sodio y Potasio

Las curvas de calibración por estándar externo para el sistema de flamometría para Na^+ se presentan en la figura IV.3.1.1.1 y para K^+ se en la figura IV.3.1.1.2.

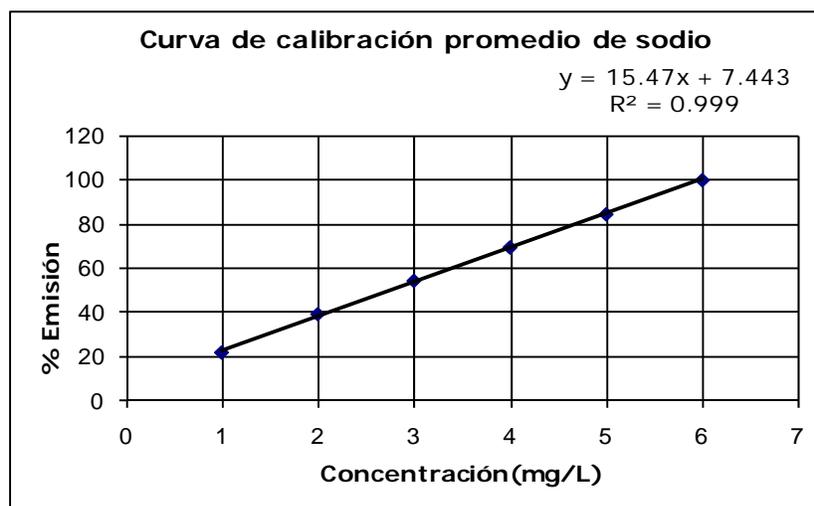


Fig. IV.3.1.1.1 Curva de calibración promedio de sodio por estándar externo. Rango de concentración de 1-6 $mg \cdot L^{-1}$.

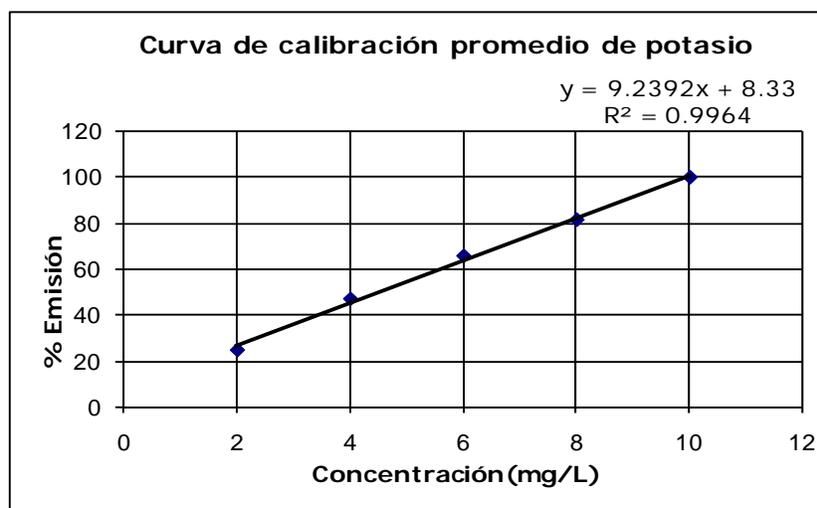


Fig. IV.3.1.1.2 Curva de calibración promedio de potasio por estándar externo. Rango de concentración de 2-10 $mg \cdot L^{-1}$.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa que ambos filtros mostraron un coeficiente de determinación superior a 0.99, por lo tanto presentan respuestas lineales apropiadas a las soluciones estándar.

IV.3.2 Límites de detección

A continuación se presentan los límites de detección estimados a partir de las curvas de calibración promedio y los especificados en el manual de operación del fotómetro [2].

	Límites de detección teóricos (LD) (mg*L ⁻¹)	Límites de detección obtenidos (LD) (mg*L ⁻¹)
K⁺	0.2	0.33
Na⁺	0.2	0.15

Tabla 9. Límites de detección teóricos y experimentales para potasio y sodio.

El sistema de sodio es capaz de detectar concentraciones más bajas respecto al de potasio, incluso se obtuvo un límite ligeramente inferior al reportado en el manual; caso contrario presento el de potasio cuyo límite experimental fue mayor que el indicado.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3.3 Precisión

IV.3.3.1 Reproducibilidad en las curvas de calibración por Estándar Externo

En la tabla IV.3.3.1.1 se presentan los valores promedio de los parámetros de la pendiente, ordenada al origen y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos de las curvas de calibración realizadas por estándar externo y sus respectivos coeficientes de variación.

ION	PENDIENTE PROMEDIO (C.V)	ORDENADA PROMEDIO (C.V)	COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN (R^2) PROMEDIO (C.V)
K ⁺	9.2392(1.4)	8.33(4.8)	0.9964(0.2)
Na ⁺	15.472(0.4)	7.4439(5.1)	0.9985(0.1)

Tabla IV.3.3.1.1. Reproducibilidad en los parámetros de las curvas de calibración por estándar externo para n=4.

Se observan en la tabla IV.3.3.1.1 coeficientes de variación bajos para la pendiente y para R^2 . Los coeficientes de variación de la ordenada al origen fueron más altos, asignándosele a este método mayor variabilidad en las mediciones que por el método ISE.

IV.3.3.2 Mediciones por Estándar Externo. Disoluciones estándar

Se seleccionaron concentraciones correspondientes a los puntos centrales de las curvas de calibración para los filtros de K⁺ y Na⁺, cuyas respuestas promedio se presentan en la tabla IV.3.3.2.1, así como el coeficiente de variación correspondiente.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	K⁺		Na⁺	
	Concentración teórica(mg*L ⁻¹)			
	4	6	3	4
	Concentración obtenida(mg*L ⁻¹)			
	4.2	6.1	2.8	3.6
	4.1	6.2	2.7	3.6
	4.1	6.2	2.7	3.7
	4.2	6.2	2.8	3.6
	4.1	6.2	2.7	3.6
	4.1	6.1	2.7	3.6
Promedio	4.14	6.18	2.75	3.65
C.V	0.83	1.01	0.88	0.78
Criterio de aceptación: ≤1.5%				

Tabla IV.3.3.2.1 Repetibilidad por estándar externo para 4 y 6mg*L⁻¹ de potasio y de 3 y 4mg*L⁻¹ de sodio.

Los coeficientes de variación de la tabla IV.3.3.2.1 para las concentraciones de 4mg*L⁻¹ de K⁺, 3 y 4mg*L⁻¹ de Na⁺ son muy semejantes, únicamente el obtenido para 6mg*L⁻¹ de K⁺ es ligeramente superior. Las cuatro concentraciones evaluadas cumplen con el criterio de aceptación.

IV.3.3.3 Reproducibilidad en las mediciones por Estándar Externo. Disoluciones Estándar

Se seleccionaron concentraciones correspondientes a los puntos centrales de las curvas de calibración para los filtros de K⁺ y Na⁺, cuyas respuestas promedio se presentan en la tabla IV.3.3.2.1 y que fueron evaluadas por tres días durante una semana, así como el coeficiente de variación correspondiente.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	K⁺		Na⁺	
	Concentración teórica(mg*L ⁻¹)			
	4	6	3	4
	Concentración obtenida(mg*L ⁻¹)			
	4.28	6.11	2.80	3.71
	4.15	6.30	2.74	3.64
	4.20	6.22	2.75	3.68
Promedio	4.21	6.20	2.76	3.68
C.V	1.61	1.46	1.01	0.91

Tabla IV.3.3.2.1 Reproducibilidad por estándar externo para 4 y 6mg*L⁻¹ de potasio y de 3 y 4mg*L⁻¹ de sodio.

El sistema de potasio presento coeficientes de variación mayores respecto al de sodio y cuantificó una mayor cantidad en comparación con los que se prepararon.

IV.4 Evaluación del método por flamometría

IV.4.1 Precisión del método

IV.4.1.1 Mediciones por Estándar Externo

Se seleccionó una muestra de agua saborizada y se tomaron seis alícuotas para ajustar su concentración en los puntos centrales de las curvas de calibración para los filtros de K⁺ y Na⁺, y las concentraciones se presentan en la tabla IV.3.4.1.1, así como el coeficiente de variación correspondiente.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	Na⁺	K⁺
	Concentración(mg*L ⁻¹)	
	4.31	4.12
	4.3	4.13
	4.31	4.14
	4.29	4.12
	4.3	4.15
	4.32	4.16
Promedio	4.3	4.1
C.V	0.33	0.40

Tabla IV.3.4.1.1 Repetibilidad del método de estándar externo para los filtros de K⁺ y Na⁺. Muestra: agua saborizada.

La repetibilidad del método para los filtros de sodio y potasio mostró coeficientes de variación muy bajos, lo que nos muestra una muy buena precisión en las muestras e inclusive fue inferior respecto a las disoluciones estándar de 4mg*L⁻¹ para ambos iones.

IV.4.1.2 Reproducibilidad en las mediciones por Estándar Externo

Se seleccionó una muestra de agua saborizada y se tomaron tres alícuotas durante tres días a lo largo de una semana para ajustar su concentración a los puntos centrales de las curvas de calibración para K⁺ y Na⁺. Las concentraciones se presentan en la tabla IV.3.4.2.1, así como el coeficiente de variación correspondiente.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	Na⁺	K⁺
	Concentración(mg*L ⁻¹)	
	4.31	4.23
	4.11	4.14
	4.33	3.96
Promedio	4.30	4.10
C.V	2.8	3.4

Tabla IV.3.4.1.1 Reproducibilidad del método de estándar externo para K⁺ y Na⁺.
Muestra: agua saborizada.

Los coeficientes de variación son superiores a los obtenidos en las muestras sintéticas y que se muestran en la tabla IV.3.3.2.1, la mayor variabilidad la presenta el sistema de potasio.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.5 Determinación de iones en las muestras

En la tabla IV.5.1 se presenta el contenido de iones determinado para las muestras dietéticas. Las concentraciones determinadas por el método de adiciones estándar son las que aparecen en las columnas de ISE para los casos de Cl^- , K^+ y Na^+ . En la tabla se presentan las concentraciones de tres muestras diferentes con sus respectivos intervalos de concentración; cada muestra corresponde a un lote diferente haciendo un total de tres lotes por marca. Cada una fue evaluada en un día diferente. Los valores que aparecen en letra negra corresponden a la concentración promedio, a su coeficiente de variación y al valor indicado en las etiquetas. En las columnas adjuntas a ISE presentan las concentraciones determinadas para las mismas muestras por flamometría y estandarización externa. Las columnas indicadas con "etiqueta" indican las concentraciones reportadas por los fabricantes.

Muestra	Na^+ (mg. $^{*^{-1}}$)			K^+ (mg. $^{*^{-1}}$)			Cl^- (mg $^{*L^{-1}}$)	F^- (mg $^{*L^{-1}}$)
	ISE	flamómetro	Etiqueta	ISE	flamómetro	Etiqueta	ISE	ISE
A	111.1±0.1	162.2±17.3	100	51±0.5	62.2±17.3	NR	20.4±0.3	DLC
	100±0.9	136.3±11.4		51±0.8	60±11.6		22.1±0.7	
	104.2±0.1	126.7±		44.6±0.1	66.4±11.7		20±0.5	
	105.1	143.1		49	60.9		20.8	
	5.3	14.4	7.6	1.9	5.3			
B	41±0.2	52.9±3.8	200	10.1±0.7	6.1±1.8	NR	10.2±0.4	DLC
	38.5±0.1	53.9±3.6		10.2±0.5	6.1±1.8		10.2±0.3	
	38±0.1	52.5±3.5		10.2±0.4	5.2±2.3		10.1±0.5	
	39.2	52.8		10.17	5.8		10.17	
	4.1	2.3	0.6	9.0	0.6			

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestra	Na ⁺ (mg*L ⁻¹)			K ⁺ (mg*L ⁻¹)			Cl ⁻ (mg*L ⁻¹)	F ⁻ (mg*L ⁻¹)
	ISE	flamómetro	Etiqueta	ISE	flamómetro	Etiqueta	ISE	ISE
C	64.5±0.1	64.2±5.7	230	10.2±0.1	8.8±2.1	NR	10.2±0.07	DLC
	64.1±0.1	78.7±5.7		10.2±0.5	9.8±2.1		10.1±0.05	
	65±0.5	78.2±6.3		10.2±0.1	9.6±2		10.2±0.05	
	64.5	73.7		10.17	9.4		10.17	
	0.7	11.2	0.6	5.6	0.6			
D	75.7±0.5	94.2±7.2	NR	17.3±0.1	21.2±3.1	NR	46.3±0.5	DLC
	68.5±0.9	89.2±6.3		18.4±0.1	21±3.9		52.1±0.1	
	65±0.5	90.1±6.2		16.3±0.1	20.8±3.9		54.3±0.6	
	71.2	91.2		17.3	21		35.3	
	5.5	3.0	6	1.0	16			
E	166.7±0.1	162.1±17.7	355	26±0.5	36.3±4.9	NR	46.3±0.5	DLC
	172.4±0.2	188.1±15.2		22.7±0.6	34.9±4.9		52.1±0.1	
	166.7±0.1	219.4±17.3		26±0.2	34.4±5		54.3±0.6	
	168.8	190		24.8	35.2		51	
	1.9	15.0	7.5	1.2	8.1			
F	94.3±0.6	121.9±9.9	75	38±0.1	51±7.5	NR	39.1±0.7	DLC
	100±0.5	131.5±8.8		41.7±0.6	52±9.8		45.5±0.8	
	100±0.9	130.2±8.7		55.6±0.2	47.8±10.7		45.5±0.1	
	98.1	127.9		45.1	47.8		43.4	
	3.3	4.1	20.7	4.4	8.5			
G	50±0.7	59.3±5.8	125	96.2±0.1	121.1±29	NR	DLC	DLC
	55.6±0.3	53.7±5.9		73.4±0.1	119.2±17.2			
	59.5±0.5	66.8±5.3		83.3±0.6	107.5±19.1			
	55	60		84.3	115.9			
	8.7	11	13.6	6.5				
H	227.3±0.2	312±27.7	175	125±0.5	167.5±29.1	147	23.8±1.6	DLC
	208.3±0.2	331.5±27.7		128.2±0.4	153.9±28.9		25±0.7	
	208.3±0.1	279.3±20.2		147.1±0.6	149.1±28.8		19±0.3	
	214.6	307.6		133.4	156.8		22.6	
	5.1	8.6	8.9	6.1	14			

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestra	Na ⁺ (mg*L ⁻¹)			K ⁺ (mg*L ⁻¹)			Cl ⁻ (mg*L ⁻¹)	F ⁻ (mg*L ⁻¹)
	ISE	flamómetro	Etiqueta	ISE	flamómetro	Etiqueta	ISE	ISE
I	22.2±0.03	32.2±4.7	30	102±0.08	117.9±11.5	NR	DLC	DLC
	23.8±0.03	32.6±11.2		113.6±0.01	123.5±26.8			
	22.7±0.02	29.4±5.4		89.3±0.02	126.3±21.9			
	22.9	31.4		101.6	122.6			
	3.6	5.6		12	3.5			
J	156.3±0.1	215.6±14.5	234.8	64.1±0.4	81.4±13.5	NR	DLC	DLC
	147.1±0.7	205.7±14		54.3±0.5	73.9±12.5			
	147.1±0.1	195.5±14		56.8±0.5	64.5±13.2			
	150.2	205.6		58.4	73.3			
	3.5	5.6		8.7	11.6			
K	38±0.1	48.2±4.6	50	125±0.3	149±28.7	NR	DLC	DLC
	51±0.7	59.8±3.8		125±0.2	137.6±29			
	52.1±0.6	57.8±4.3		120±0.2	132.4±23			
	47	55.3		123.3	139.6			
	16.7	11.2		2.3	6			
L	200±0.2	259.8±20	176	139±0.1	163.5±29	NR	DLC	DLC
	200±0.2	260.4±18.4		139±0.1	151.2±32			
	192.3±0.1	252.2±17.4		179±0.4	165.6±38			
	197.4	257.5		152.2	160.1			
	2.2	1.8		15	4.9			
M	227.3±0.7	223.2±16.2	350	192.3±0.2	223.9±43	NR	DLC	1.01±0.01
	250±0.2	231.6±16.4		208.3±0.7	226.1±49			0.83±0.08
	208.3±0.1	248.4±13.7		208.3±0.7	244.9±41			0.84±0.09
	228.5	234.4		203	231.6			0.89
	9.1	5.5		4.6	5			1.7
N	151.5±0.1	189.3±13.7	80	71.4±0.3	93.1±17	NR	DLC	DLC
	151.5±0.9	189±13.7		71.4±0.2	93.6±13			
	156.3±0.7	192.3±13.9		78.1±0.2	93.3±13			
	153.1	190.2		73.6	93.33			
	1.8	1.0		5.2	0.3			

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.5.1. Contenido de iones en las bebidas dietéticas. A-G muestras gaseosas, H-J agua saborizada y K-N muestras de té. NR: no reporta. DLC: debajo del límite de cuantificación.

Comparativamente, en las mediciones ISE y las flamométricas para sodio, se observan concentraciones parecidas aunque los intervalos de concentración son ligeramente superiores en la mayoría de los casos para el método flamométrico. Con respecto al potasio sucede lo mismo salvo para algunas muestras como la B, C y un lote de la F. Los coeficientes de variación son más altos en las determinaciones por flamometría.

Los intervalos de confianza para las determinaciones ISE de Na^+ son mucho menores $<0.2\%$ unidades (salvo 4 muestras que tienen 0.7% unidades). En el caso de las determinaciones ISE de potasio los intervalos son ligeramente mayores a 0.7% unidades.

En el análisis que a continuación se hace, se comparan las concentraciones de sodio, contra las de cloruros y potasio, todas ellas obtenidas por ISE, para puntualizar el ion mayoritario en las muestras y conocer si la sal empleada es cloruro de sodio. El contenido de potasio por ISE y flamometría también es discutido, del mismo modo que para sodio, adicionándose para este último su comparación con el valor de la etiqueta.

En las muestras dietéticas tenemos que en general para todas las muestras con excepción de la G y H el contenido de sodio es superior al de cloruros, resultado que esperábamos por que estas bebidas tienen muchas sales de sodio como citrato de sodio, benzoato de sodio, EDTA disódico cálcico, entre otras. El contenido de potasio fue inferior casi en todos los casos al de sodio, resultados esperados ya que los edulcorantes más comunes en bebidas no alcohólicas son: sucralosa,

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

aspartame y acesulfame K y son utilizados en mezclas y en poca cantidad debido a su alto poder edulcorante y ha que un exceso de éstos deja sensaciones desagradables en boca. El flamómetro para potasio arrojó concentraciones superiores a las obtenidas por ISE, en algunos casos como en C, K y L los valores obtenidos fueron prácticamente iguales. El contenido de sodio cuantificado por ISE fue inferior en todos los casos al flamométrico, con excepción de la muestra M en donde se obtuvieron valores iguales, y para las muestras G, J y K los valores por flamometría fueron prácticamente iguales a la etiqueta.

Una concentración de fluoruros por debajo del límite máximo permitido para agua purificada de acuerdo con la NOM-201-SSA1-2000. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel ^[29] se presentó en todas las muestras, únicamente se cuantificó en la muestra M que presentó una concentración de $0.9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la tabla IV.5.2 se presenta el contenido de iones para las muestras hidratantes. Las concentraciones determinadas por el método de adiciones estándar son las que aparecen en las columnas de ISE para los casos de Cl^- , K^+ y Na^+ . En la tabla se presentan las concentraciones de tres muestras diferentes con sus respectivos intervalos de concentración; cada muestra corresponde a un lote diferente haciendo un total de tres lotes por marca. Cada una fue evaluada en un día diferente. Los valores que aparecen en letra negrita corresponden a la concentración promedio y a su coeficiente de variación.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestra	Na ⁺ (mg*L ⁻¹)			K ⁺ (mg*L ⁻¹)			Cl ⁻ (mg*L ⁻¹)	F ⁻ (mg*L ⁻¹)
	ISE	Flamómetro	Etiqueta	ISE	Flamómetro	Etiqueta	ISE	ISE
Ñ	416.7±0.6	523±55.4	458.3	220.1±0.3	275±58	241.7	500±0.7	DLC
	409.7±0.4	518.2±38.6		208.3±0.1	256.4±49.5		555.7±0.2	
	416.7±0.4	516.4±38.4		192.3±0.5	258±50		555.7±0.1	
	414.4	519.2		206.9	263.1		537.2	
	1.0	0.7		6.7	4		6	
O	455±0.85	490±56	400	110.7±0.1	146.3±39.1	100	418.3±1.4	DLC
	357.2±0.3	475.6±55		108.7±0.3	124.3±28.8		454.7±0.13	
	416.7±0.4	464.6±33		108.7±0.3	131.5±24.7		480.9±0.13	
	409.6	476		109.4	134		451.3	
	12	3.0		1.0	8.4		7	
P	400.6±0.9	485.5±55.7	458.3	125.1±0.1	124.3±39.2	125	417.6±1.3	DLC
	357.2±0.04	496.8±54.7		125±0.03	124.3±28.8		416.8±0.2	
	357.2±0.02	517.5±37.5		119±0.03	115.7±25.1		416.8±0.1	
	371.7	500		123	121.4		417.1	
	6.7	3.2		2.8	4.1		0.11	
Q	161.3±0.3	192.6±28	387.5	156.3±0.6	206.3±38.7	175	147.1±0.6	DLC
	156.3±0.2	195±15.3		156.3±0.6	203.5±38.2		208.4±0.3	
	156.1±0.4	200.7±14		161.3±0.5	213.4±34.5		178.7±0.9	
	158	196.1		158	207.7		178.1	
	1.9	2.1		1.8	2.5		17.2	
R	357.2±0.5	471.8±34.2	458.3	131.6±0.9	136±27	125	417.1±0.6	DLC
	357.1±0.3	461.1±34.3		108.7±0.5	135.1±26.8		400±0.13	
	357.2±0.4	466±34.7		125±0.5	134.7±27		403.3±0.1	
	357.2	466.3		122	135.2		406.7	
	0.02	1.1		9.7	0.5		2.2	

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestra	Na ⁺ (mg*L ⁻¹)			K ⁺ (mg*L ⁻¹)			Cl ⁻ (mg*L ⁻¹)	F ⁻ (mg*L ⁻¹)
	ISE	Flamómetro	Etiqueta	ISE	Flamómetro	Etiqueta	ISE	ISE
S	357.2±0.3	423.4±47	458.3	128.2±0.2	141.5±31.7	125	400±0.8	DLC
	373.2±0.2	400±34		113.6±0.7	136.8±30.6		416.8±0.1	
	378.8±0.3	422±34		113.6±0.7	135.5±27		416.8±0.1	
	369.7	414.9		118.5	138		411.2	
	3	3.2		7.1	2.3		2.3	

Tabla IV.5.2. Contenido de iones en las bebidas hidratantes. DLC: debajo del límite de cuantificación.

Las bebidas hidratantes presentaron concentraciones similares de cloruro y de sodio como se observa en P y R, y superiores para cloruro en el resto de las muestras, lo que se debe a que contiene distintas sales de cloruros como KCl, NaCl, CaCl₂ y MgCl₂. En general para todas las muestras el contenido de sodio fue superior tres veces más al de potasio, con la excepción de la muestra Q cuyo contenido de estos dos iones fue muy semejante. En la muestra P los valores obtenidos de ISE y flamometría para potasio fueron prácticamente iguales, mientras que para el resto de las muestras ISE arrojó valores inferiores al flamómetro y muy similares a los de las etiquetas. El mismo comportamiento presentó sodio ya que ISE mostró valores más pequeños que flamometría y solo para la muestra G el valor de sodio por flamometría fue igual al de la etiqueta.

Una concentración de fluoruro por debajo del límite máximo permitido se presentó en todas las muestras, lo que indica que cumplen con esta especificación (1.5mg.L⁻¹ de F⁻) para el agua purificada de acuerdo con la NOM-201-SSA1-2000. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel ^[29].

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La variabilidad debido a los distintos lotes fue menor para las bebidas hidratantes en comparación con las dietéticas, en este caso consideramos que las empresas elaboradoras de algunas bebidas dietéticas tengan un mayor control de calidad en sus procesos para lograr obtener un producto más homogéneo cuya información reportada en el marbete, sea veraz.

V. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

- El método ISE mostró ser confiable y con múltiples ventajas, ya que es un equipo de bajo costo y de fácil operación, en el que se emplean bajos volúmenes de muestras así como mínima preparación, respuesta lineal en un amplio rango de concentración y que no se ve afectada por el color o la turbidez de las muestras y además un tiempo de respuesta muy corto. Debido a las ventajas anteriores el análisis de cloruros en muestras turbias o coloridas por ISE, puede ser una alternativa respecto al método tradicional de titulación con nitrato de plata, ya que en este último se requiere una mayor preparación de la muestra, ya que es necesario eliminar turbidez y color, así como una acidificación si se realiza por el método de Volhard. Respecto a la evaluación de sodio y potasio de igual forma se sugiere su uso, ya que el equipo de absorción atómica es muy costoso, y además se requiere de un mayor cuidado en el análisis. El fotómetro de flama que al igual que absorción atómica corresponde a una referencia oficial para la cuantificación de potasio y sodio, presentan desventajas, ya que se requieren de grandes volúmenes y un mayor tiempo para su análisis.
- El contenido de sodio ingerido en las bebidas analizadas está dentro de un rango de 17.5 a 300mg de sodio, el de potasio entre 3.5 a 120mg, el de cloruros es de 3.5 a 450mg y el de fluoruros de 0.45mg para la única muestra de té en la que se encontró este ion, con lo que al ingerir una botella diaria de este té se estaría cubriendo casi por completo el IDR de fluoruros, de acuerdo a lo especificado por el "Instituto Nacional de Nutrición Salvador Zubirán". En su mayoría las bebidas dietéticas tienen un bajo contenido de iones, siendo esto de suma importancia lo que indica que pueden ser adecuadas para su consumo por personas con

V. CONCLUSIONES

problemas de salud, desde luego sin llegar a excesos. En cuanto a las bebidas hidratantes éstas deben ser ingeridas únicamente por los deportistas ya que su contenido de sales es elevado, para las personas que no realizan actividad física intensa es suficiente con el consumo de verduras y frutas en las cuales se encuentran cantidades de potasio considerables, y con el contenido de cloruro de sodio adicionado al preparar e ingerir los alimentos con lo cual se asegura un aporte suficiente y en la mayoría de los casos dados los malos hábitos de consumo de la población mexicana un exceso de iones cloruro y sodio, este segundo de especial interés por los daños ocasionados a personas hipertensas o que padecen de los riñones.

- Se propone la metodología de ISE para su aplicación en el análisis de bebidas no alcohólicas, específicamente en bebidas hidratantes y en dietéticas para el control de calidad de los iones mayoritarios sodio, potasio y cloruros, así como en microelementos como el ion fluoruro.

VI. BIBLIOGRAFÍA

VI. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis. Ch 11, Water and Salt, 17th Edition, Vol I. EE.UU. (2000).
- [2] Barloword Scientific, Jenway models PFP7 & PFP7/C. Flame Photometer Operating & Service Manual (1994).
- [3] Casanueva, E., Kaufer-Horwitz M., Pérez-Lizaur A.B. y Arroyo P., *Nutriología Médica*, 2da edición, Editorial Medica Panamericana, México (2001).
- [4] Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biologos A.C., *Guía de Validación de Métodos Analíticos*, Edición 2002.
- [5] Cotton, A., Wilkinson G., *Química Inorgánica Avanzada*, 2da edición, Limusa, México (1976).
- [6] F. Interesse, V. Allogio, F. Lamparelli, G. D' Avella. Journal of Food Chemistry. 25, 269-278 (1978).
- [7] FAO/OMS, Comité de Expertos en Aditivos Alimentarios, *Monografías de los aditivos*, (2008).
- [8] Frant, M.S. & Ross, J.W., *Use of a Total Ionic Strength Adjustment Buffer for Electrode Determination of Fluoride in Water Supplies*, June, Vol. 40, No. 7 (1968).
- [9] Frenzel y Brätter, *The fluoride ion-selective electrode in flow injection analysis Part 3. Applications*, June, Analytica Chimica Acta 188. pp. 151-164. (1986).
- [10] Harris, D., *"Análisis Químico Cuantitativo"*, Reverté, 2da edición. España (2001).
- [11] Instituto Nacional de Ciencias Médicas y Nutrición Salvador Zubirán. Ingesta Diaria Recomendada (IDR) de Proteínas, Vitaminas y Nutrientes Inorgánicos para la Población Mexicana (2001).
- [12] Kindstedt y colaboradores, *Simple Selective Sodium Ion Electrode Measure of Sodium in Cheese*, J Dairy Sci 66, pp. 988-993. (1983).

VI. BIBLIOGRAFÍA

- [13] Kirk y Colaboradores, *composición y Análisis de Alimentos de Pearson*, Segunda edición, Compañía Editorial Continental, México. (2006).
- [14] Komaba y Colaboradores, *Flow injection analysis of potassium using an all-solid-state potassium-selective electrode as a detector*, *Talanta* 46, 1293–1297. (1997).
- [15] Koryta Jirí, *Theory and applications of ion-selective electrodes part II*, June, *Analytica Chimica Acta* 91, pp.1-85. (1976).
- [16] Lloyd, L.E., McDonald B.E y Crampton E.W., *Fundamentos de Nutrición*, Acribia, España. (1982).
- [17] M. Shils, J. Olson, M. Shike, C. Ross. "Nutrición en Salud y Enfermedad". Novena Edición. Mc Graw-Hill. EE.UU. (2006).
- [18] Malon & Maj-Zurawska, *The news methods of determinattion of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ and K^+ ions in erythrocytes by ion selective electrodes*, *Sensors and Actuators B* 108, February, pp.828-831. (2005).
- [19] Milles y Millar, "Estadística y Quimiometria para Química Analítica", Cuarta Edición, México (2006).
- [20] Pérez y Colaboradores, *Aplicación de electrodos selectivos supersensibles de potasio y calcio al análisis de aguas potables europeas embotelladas*, *Alimentaria*, Octubre, 23-28. (1999).
- [21] Pérez-Olmos y Echevarria, *Comparative Study of Ion-Selective Electrodes Versus Flame Emission Photometry Techniques for the Determination of Sodium and Potassium in Spanish Wines*, August, *Food Chemistry* 32 pp. 201-207. (1988).
- [22] Ponikar y Colaboradores, *Daily dietary intake of fluoride by Slovenian Military based on analysis of total fluorine in total diet samples using fluoride ion selective electrode*, *Food Chemistry* 103, July, pp. 369-374. (2006).
- [23] Procuraduría Federal del consumidor, *Revista del Consumidor*, Enero (2008).

VI. BIBLIOGRAFÍA

- [24] R. Pérez-Olmos, J. Echevarria. *Journal of Food Chemistry*. **32**, 201-207 (1989).
- [25] Robinson, D. S., *Bioquímica y valor nutricional de los alimentos*, Acribia, España, (1991).
- [26] Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Norma Oficial Mexicana NOM-051-SCFI-1994, Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados.
- [27] Secretaría de Economía. Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-218-SSA1/SCFI-2002, Productos y servicios. Bebidas no alcohólicas, sus congelados y productos concentrados para prepararlas. Especificaciones sanitarias. Información comercial.
- [28] Secretaria de Salud. Norma Oficial Mexicana NOM-086-SSA1-1994, Alimentos y Bebidas No Alcohólicas con Modificaciones en su Composición.
- [29] Secretaría de Salud. Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002, Bienes y Servicios. Agua y Hielo para Consumo Humano, Envasados a Granel. Especificaciones Sanitarias.
- [30] Sereka & Lechner, Ion Selective Electrode for Determination of Chloride Ion in Biological Materials, Food Products, Soils, and Waste Water, June, Association of Official Analytical Chemists Vol.61 No.6., pp.1493-1495. (1978).
- [31] Skoog, y colaboradores, *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw Hill, España. (2001).
- [32] Society for testing and Materials, *Determinación de potasio en agua, Método ASTM D 2791-93*. Annual book of Standars. (1994).
- [33] Thermo Electron Corporation, Orion 86-11 ROSS Sodium Combination Electrode. Sodium Electrode Instruction Manual (2003).
- [34] Thermo Electron Corporation, Orion 94-17 ionplus. Chloride Electrode Instruction Manual (2003).

VI. BIBLIOGRAFÍA

[35] Thermo Electron Corporation, Orion 96-09 ionplus Fluoride Electrode Instruction Manual (2003).

[36] Thermo Electron Corporation, Orion 97-19 ionplus. Orion Potassium Electrode Instruction Manual (2003).

[37] Tolonen, M., *Vitaminas y minerales en la salud y la nutrición*. Acribia, España, (1995).

ANEXOS

Anexo I. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

I.1 Disoluciones de almacenamiento

Para Cl^- , F^- , y K^+ se prepararon disoluciones a una concentración de 0.01M del ion respectivo y un volumen total de 250mL. Las cantidades que se indican a continuación:

Cloruro: 0.1476g de NaCl

Fluoruro: 0.1050g NaF

Potasio: 0.1883g KCl

En el caso de sodio se preparo un volumen de 500mL con las siguientes concentraciones: 5M NaCl, 0.08M NH_4OH y 0.08M NH_4Cl . Las cantidades y volúmenes de cada reactivo aparecen a continuación:

Sodio: 146.125g NaCl QP, 2mL NH_4OH , 2.138g NH_4Cl

I.2 Ajustadores de fuerza iónica

Cloruro: 5M NaNO_3 , 212.5g NaNO_3 y aforar a 500mL

Fluoruro: a aproximadamente 500mL de agua se le agregó 57mL de ácido acético glacial, 58g NaCl grado y 4g de CDTA, se agitó y se colocó en un baño de agua fría y se agregó lentamente NaOH 6N (~125mL) con agitación hasta que el pH se encontró entre 5.3 y 5.5, por último se aforó a 1L con agua desionizada ^[29].

Potasio: 5M NaCl ^[24], 146.125g NaCl y aforar a 500mL.

Sodio: 4M NH_4Cl y 4M NH_4OH , 218.8g NH_4Cl , 202mL NH_4OH y aforar a 1L.

I.3 Disoluciones "stock" para ISE

I.3.1 Cloruro

5000mg*L⁻¹: 0.8327g NaCl y aforar a 100mL.

1000 mg*L⁻¹: 0.8327g de NaCl y aforar a 500mL.

I.3.2 Fluoruro

Las disoluciones se almacenaron en contenedores de plástico.

100mg*L⁻¹: 0.1106g NaF y aforar a 100mL

10mg*L⁻¹: tomar una alícuota de 5mL del stock de 100mg*L⁻¹ y aforar a 50mL.

I.3.3 Potasio

5000mg*L⁻¹: 0.9630g KCl y aforar a 100mL

1000mg*L⁻¹: 0.9630g KCl y aforar a 500mL

1.3.4 Sodio

5000mg*L⁻¹: 1.2835g NaCl y aforar a 100mL

1000mg*L⁻¹: 1.2835g NaCl y aforar a 500mL

I.4 Disoluciones stock para el fotómetro de flama

1000mg*L⁻¹ de Na⁺: 0.2567g de NaCl y aforar a 100mL.

100mg*L⁻¹ de Na⁺: 5mL de la solución de 1000mg*L⁻¹ y aforar a 50mL

1000mg*L⁻¹ de K⁺: 0.1926g de KCl y aforar a 100mL

100mg*L⁻¹ de K⁺: 5mL de la solución de 1000mg*L⁻¹ y aforar a 50mL

Anexo II. Construcción de las curvas de calibración

II.1 Construcción de las curvas de calibración por estándar externo

Sodio, potasio y cloruros se evaluaron en un rango de concentración de 10-1000mg*L⁻¹. Se tomaron los siguientes volúmenes del stock de 1000mg*L⁻¹, se adicionó la cantidad de ISA respectiva (para Cl⁻ 0.5mL de NaNO₃ 5M, para K⁺ 0.5mL de NaCl 5M y para Na⁺ 2.5mL de la disolución: 4M de NH₄Cl y 4M de NH₄OH) y se aforo a 25mL.

10mg*L⁻¹: 0.25mL

30mg*L⁻¹: 0.75mL

50mg*L⁻¹: 1.25mL

70mg*L⁻¹: 1.75mL

100mg*L⁻¹: 2.5mL

300mg*L⁻¹: 1.5mL

500mg*L⁻¹: 2.5mL

700mg*L⁻¹: 3.5mL

1000mg*L⁻¹: 5mL

El electrodo de fluoruros se evaluó en un rango de concentración de 0.5-2.5mg*L⁻¹, incluyendo el límite máximo permitido para el agua de consumo humano que es de 1.5 mg*L⁻¹[29]. Se tomaron los siguientes volúmenes del stock de 100mg*L⁻¹, se adiciono 2.5mL de TISAB III y se aforo a 25mL.

0.5mg*L⁻¹: 1.25mL

1.0mg*L⁻¹: 2.5mL

1.5mg*L⁻¹: 3.75mL

2.0mg*L⁻¹: 5mL

2.5mg*L⁻¹: 6.25mL

II.2 Disoluciones estándar para la construcción de curva de calibración por adiciones estándar

Sodio, potasio y cloruros:

10mg·L⁻¹: 0.25mL del stock de 1000mg·L⁻¹ y aforar a 25mL.

Hacer 4 adiciones de 0.25mL del stock de 1000mg·L⁻¹ correspondientes al incremento de 10mg·L⁻¹ del ion en evaluación, antes y después de cada adición se registra el potencial eléctrico.

II.3 Disoluciones estándar para la construcción de la curva de calibración por flamometría

Se evaluaron en un rango de 1-6mg·L⁻¹ para Na⁺ y de 2-10mg·L⁻¹ para K⁺. Los volúmenes siguientes del stock de 100mg·L⁻¹ de ion respectivo fueron tomados y se aforaron a 100mL para todos los estándares, con excepción del estándar de 6mg·L⁻¹ de Na⁺ y 10mg·L⁻¹ de K⁺ ya que en ambos casos se aforo a 250mL.

II.3.1 Sodio

1mg·L⁻¹: 1mL

2mg·L⁻¹: 2mL

3mg·L⁻¹: 3mL

4mg·L⁻¹: 4mL

5mg·L⁻¹: 5mL

6mg·L⁻¹: 15mL

II.3.2 Potasio

2mg·L⁻¹: 2mL

4mg·L⁻¹: 4mL

6mg·L⁻¹: 6mL

8mg·L⁻¹: 8mL

10mg·L⁻¹: 25mL

Anexo III. Información de las muestras

III.1 Información referente quelantes

Algunas de las muestras contienen aditivos que actúan como secuestrantes, el ácido tartárico es capaz de formar un complejo con el potasio y formar un precipitado inocuo, pero sensorialmente indeseable ^[21], de las muestras analizadas sólo una marca presento este aditivo. El ácido cítrico y el EDTA disódico calcio son capaces de complejar iones monovalentes, y divalentes específicamente el EDTA ^[7].