



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CUANTIFICACIÓN DE SODIO y PLOMO MEDIANTE
POTENCIOMETRÍA CON ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES,
EN BEBIDAS COMERCIALES A BASE DE FRUTAS, PARA NIÑOS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

RODRÍGUEZ POZOS ANGÉLICA



MÉXICO, D.F.,

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PEDRO VILLANUEVA GONZÁLEZ
VOCAL: LUIS ORLANDO ABRAJAN VILLASEÑOR
SECRETARIO: MARTHA PATRICIA GARCÍA CAMACHO
1er. SUPLENTE: JOSEFINA DE GIVES Y MARCINIAK
2° SUPLENTE: SILVIA DE JESÚS MENDOZA ARELLANO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 3D, EDIFICIO A.
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA.
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Martha Patricia García Camacho

SUSTENTANTE (S):

Angélica Rodríguez Pozos

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, la Máxima Casa de Estudios y a La Facultad de Química que me permitieron desarrollar este trabajo de tesis y adquirir la experiencia profesional.

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.

A la Dra. Martha Patricia García Camacho por su apoyo y asesoría en el termino de mi formación personal y profesional, y por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

A mí jurado Pedro Villanueva y Orlando Abrajan, por su apoyo durante las revisiones y asesoría.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, que con mucho amor y cariño les dedico todo mi esfuerzo y trabajo puesto para la realización de esta tesis, por su apoyo y comprensión, y por creer en mí.

A mi suegra y amiga Bernarda Espinoza Gómez, por su apoyo y comprensión.

A mis hijas Amanda y Monserrat, que amo por enseñarme a vencer obstáculos con alegría.

A mis hermanos Gabriel, Jessica, Arlette y Thalia, ya que sin su apoyo no hubiera podido salir adelante, los amo.

A todos mis amigos pasados y presentes; pasados por ayudarme a crecer y madurar como persona y presentes por estar siempre conmigo apoyándome en todo las circunstancias posibles, también son parte de esta alegría.

A Karla, Pamela y Liliana, a ellas que fueron mi apoyo durante este agradable y difícil periodo académico, por ser mis amigas, y por seguir soportándome y siendo parte de mi vida.

A Víctor Hugo por estar a mi lado y por compartir grandes momentos conmigo.
Te amo.

¡¡MÉXICO, PUMAS, UNIVERSIDAD!!

POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU

ÍNDICE	PÁG
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	4
OBJETIVO	8
<i>Capítulo 1</i>	
1. ANTECEDENTES	11
1.1. SODIO	11
1.1.1. Propiedades físicas y químicas del sodio	11
1.1.2. Funciones del ion sodio en el organismo	11
1.1.3. Abuso y deficiencias en el consumo del sodio	12
1.1.4. Metabolismo del sodio	12
1.1.5. Contenido de sodio en frutas usadas para la elaboración de jugos procesados	13
1.2. PLOMO	13
1.2.1. Propiedades físicas y químicas del plomo	13
1.2.2. Fuentes de plomo	14
1.2.3. Efectos del plomo en el organismo	15
1.3. BEBIDAS PROCESADAS A BASE DE FRUTA, PARA NIÑOS.....	16
1.3.1. Definición de bebidas no alcohólicas	16
1.3.2. Bebidas a base de fruta	16
1.3.3. Jugo de fruta procesado	18
1.4. PROCESO DE ELABORACIÓN DE JUGOS, A BASE DE FRUTA	18
1.4.1. Control de calidad en el proceso de elaboración de jugos a base de fruta.....	23
1.5. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SODIO	24
1.5.1. Espectrofotometría de llama	24

	PÁG
1.5.1.1. Método directo de cuantificación por espectrofotometría de llama	25
1.5.1.2. Método de cuantificación, por adición de patrón en espectrofotometría de llama.....	26
1.5.1.3. Método de cuantificación, por patrón interno en espectrofotometría de llama	26
1.5.2. Espectroscopía de absorción atómica	27
1.6. METODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO	27
1.6.1. Espectroscopía de absorción atómica	27
1.6.2. Técnica de emisión atómica acoplada a plasma inductivo.....	28
1.7. POTENCIOMETRIA CON ELECTRODO SELECTIVO DE IONES.....	29
1.7.1. Fundamento de los electrodos selectivos de iones.....	29
1.7.2. Clasificación de los electrodos selectivos de iones.....	31
1.7.3. Selectividad de los electrodos.....	32
1.7.4. Aplicaciones de los electrodos selectivos de iones.....	34
<i>Capítulo 2</i>	
2. MATERIALES, REACTIVOS Y MÉTODOS	39
2.1.METODOLOGÍA	39
2.1.1. MATERIALES	41
2.1.2. MUESTRAS	43
2.1.3. PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA MEDICIÓN DIRECTA.....	44
2.2. ESTABILIZACIÓN DEL ELECTRODO.....	46
2.2.1. Electrodo selectivo de ion sodio.....	46
2.2.2. Electrodo selectivo de pH	46

	PÁG
2.2.3. Electrodo selectivo de ion plomo	47
2.3. VALIDACIÓN DE LA MEDICIÓN DE SODIO CON ELECTRODO ION SELECTIVO.....	47
2.3.1. Evaluación de la linealidad y precisión por el método de estándar externo	47
2.3.2. Linealidad y precisión del sistema por el método de adiciones estándar	48
2.4. DETERMINACIÓN DE pH	49
2.5. DETERMINACIÓN DE PLOMO CON ELECTRODO ION SELECTIVO	49
2.5.1. Linealidad y precisión del sistema por el método de adiciones a bajas concentraciones.....	49
2.5.2. Preparación de muestras reales por centrifugación para la determinación de plomo.....	51
2.6. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE SODIO	52
 <i>Capítulo 3</i>	
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
 <i>Capítulo 4</i>	
4. CONCLUSIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	91
ANEXO 1	96
ANEXO 2	101
ANEXO 3	105

GLOSARIO DE TERMINOS

A.A.	Absorción atómica.
ADN	Ácido desoxirribonucleico.
AOAC	Asociación Oficial de Químicos Analíticos.
ARN	Ácido ribonucleico.
°C	Unidad de medida de la temperatura. Grados centígrados.
Concentración	Magnitud que expresa la cantidad de una sustancia por unidad de volumen.
CV	Coeficiente de variación.
E	Potencial del electrodo medida en mV
FDA	Administración de Drogas y Alimentos.
Ion	Elemento de la tabla periódica que por pérdida o ganancia de uno o más electrones adquiere carga eléctrica.
ISA	Ajustador de fuerza iónica.
ISE	Electrodo ion selectivo.
Log	Logaritmo
Método	Procedimiento que se sigue en las ciencias para hallar la verdad y enseñar
mg L ⁻¹	Unidad utilizada para representar la cantidad de una sustancia por unidad de volumen. Miligramos por litro
mV	Milivolts.
nm	El nanómetro es la unidad de longitud que equivale a una milmillonésima parte de un metro.
pH	Potencial de hidrogeno, el pH indica la concentración de iones hidrogeno.
r ²	Coeficiente de correlación.
S	Desviación estándar.
SSA	Secretaría de Salubridad y Asistencia.
Vol	Abreviatura de volumen
WHO/FAO	Comité de expertos sobre dieta, nutrición y prevención de Enfermedades Crónicas.
X	Promedio.
µg L ⁻¹	Unidad utilizada para representar la cantidad de una sustancia por unidad de volumen. Microgramos por litro.

RESUMEN

RESUMEN

Las bebidas elaboradas a base de frutas son altamente consumidas por la población mexicana, especialmente por niños y bebés, por lo que resulta importante conocer el contenido de sus componentes que podrían tener una repercusión negativa en la salud. Así por ejemplo, el contenido de sodio, en este tipo de productos, debe conocerse dado que su ingesta excesiva favorece la aparición de enfermedades como la hipertensión arterial. Entonces, para poder controlar el consumo del sodio en la dieta, es obligatorio que alimentos como los jugos embotellados o enlatados indiquen su concentración exacta en la información de sus etiquetas. Por otra parte, contaminantes como el plomo tienen la posibilidad de estar presentes en los jugos, ya que este elemento se adhiere fácilmente a las partículas del suelo de cultivo de los frutos por lo que puede estar presente en el jugo o la pulpa de los mismos frutos, que estuvieron cerca a fuentes de contaminación, o puede provenir de ciertos colorantes usados en los alimentos; así como también de los embalajes o recipientes.

Por lo tanto, el control de los niveles de iones como el sodio y plomo se debe realizar con alta exigencia, especialmente en los alimentos para niños. Para lo anterior, existen técnicas analíticas muy específicas como la espectroscopía de absorción atómica o de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, aunque resultan ser muy costosas y requieren de una preparación laboriosa de la muestra. También existen técnicas simples y económicas, muy sensibles como la potenciometría con electrodo selectivo de iones (Ion Selective Electrode, ISE por sus siglas en inglés), la cual se aplica de manera confiable, al análisis de diferentes iones presentes en diversos alimentos.

En el presente trabajo se desarrolló y validó un método analítico potenciométrico con electrodos selectivos de iones, para llevar a cabo la cuantificación de los iones sodio y plomo en bebidas comerciales, a base de frutas. Se utilizó el método de calibración por adiciones estándar, debido a la complejidad de la matriz. Posteriormente, la metodología desarrollada se aplicó a un grupo selecto de bebidas comerciales, consumidas por niños en el Distrito Federal y el área Metropolitana, estas bebidas fueron de diferentes marcas, lotes y sabores.

Encontrándose que la mayoría de los productos presentaron concentraciones de sodio por debajo de las reportadas en sus etiquetas, y también se pueden considerar seguras en cuanto a la presencia de plomo, debido a que presentaron niveles inferiores al valor establecido por la WHO/FAO que son 50 ppb por porción (una porción es referida a un volumen de 240 mL) o bien 12 μg por porción. Sin embargo, se debe tener precaución con la ingesta cotidiana de estos productos, puesto que algunos sí presentaron concentraciones altas de sodio y otros presentaron concentraciones de plomo considerables, que aunque por debajo de la norma, si se consumen cotidianamente pueden causar daño, debido a que se trata de un metal bioacumulable en el organismo. Igualmente, estas bebidas resultaron ser muy ácidas, lo que puede causar daño odontológico e irritación estomacal en los infantes, por un consumo excesivo o un mal consumo ya que los niños a veces no saben ingerir este tipo de productos y retienen la bebida en su boca por algún tiempo antes de tragar.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Actualmente el mercado mexicano de jugos elaborados a base de frutas se ha incrementado debido a que la población exige alimentos cada vez más sanos y variados, generando ésto una gran competitividad entre algunas marcas, en especial en productos para niños y bebés.

En México, existen una gran variedad de jugos comerciales, siendo los sabores más comunes de naranja, manzana, pera, uva y ciruela. El consumo de algunos productos procesados por lactantes también tiene gran importancia, porque son muy prácticos para las amas de casa, al evitar preparaciones laboriosas ^[23].

El control de calidad en los jugos procesados a base de fruta incluye la cuantificación del ion sodio, ya que la Organización Mundial de la Salud recomienda que la ingesta de las personas adultas no superen los 6 g de sal al día. Para los niños de siete a diez años, el límite es de 4 g de sal diarios; y para los menores de 7 años, 3 gramos de sal. Estas recomendaciones se basan en que la mayor parte de sodio en la dieta proviene de alimentos procesados, porque éstos son adicionados con conservadores a base de sodio ^[5], y también porque durante la elaboración de las comidas, al momento de cocinar, el cloruro de sodio es adicionado como un potenciador de sabor.

Entonces, aunque el sodio es un mineral inocuo, que se encuentra en forma natural en todos los alimentos, se debe de regular su ingesta ya que cantidades ingeridas elevadas pueden ocasionar problemas en la salud del individuo, especialmente en la de aquellas personas que padecen insuficiencia cardíaca congestiva, cirrosis hepática y nefropatía que necesitan cantidades mucho más bajas, para evitar que el corazón, el hígado y los riñones trabajen por encima de su capacidad ^[5].

Igualmente el control de la presencia de contaminantes como el plomo en los alimentos es de gran importancia, debido a que las fuentes de contaminación del plomo son muy variadas. Así, esta contaminación puede deberse prácticamente a la vía ambiental, como fue el caso del uso del arseniato de plomo, que aún prevalece en algunos suelos, aunque debido a la lixiviación es más común encontrarla en los mantos acuíferos. También debe de tomarse en cuenta el plomo proveniente de las zonas industriales y en las de tráfico rodado muy intenso, tales como las zonas agrícolas adyacentes y

vecinas a las grandes rutas de las autopistas (viñedos, frutales, etc.); aunque esta última ha disminuido notablemente con la prohibición del tetraetilo de plomo en las gasolinas [29].

Cabe destacar que en 1993, la Administración de Drogas y Alimentos (FDA por sus siglas en inglés) de Estados Unidos de América estableció un plan emergente a causa de que se encontraron niveles de $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de plomo en jugos envasados en latas, considerando que los consumidores más susceptibles a la contaminación por plomo son los niños pequeños. Sin embargo, para proteger la salud pública, recientes valoraciones toxicológicas del plomo realizadas por el Comité de Expertos sobre Aditivos Alimenticios de la WHO/FAO (Organización de Alimentos y Agricultura) y la Comisión del Codex Alimentario, (Organización internacional de normas alimentarias) establecieron niveles seguros para la protección del consumidor en un nivel máximo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de plomo en jugos de fruta listos para beber, incluyendo los néctares de fruta que están en el comercio internacional [39].

Desde muy bajas dosis, el principal sistema al que ataca el plomo, es el sistema nervioso, especialmente en los niños, debido a que se encuentran en desarrollo [10]. Los síntomas principales que se conocen por la exposición a bajas concentraciones de plomo incluyen el deterioro del desempeño cognoscitivo, cambios en el comportamiento y decremento en el coeficiente intelectual [27].

Por todo lo anteriormente expuesto, la cuantificación de estos iones se realiza por medio de técnicas analíticas muy precisas y sensibles. Así, para cuantificar el plomo, se utiliza la espectroscopía de absorción atómica (AA), esto según la NOM-117-SSA1-1994, Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos agua potable por espectroscopía de absorción atómica [20], que se encuentran citadas en la NOM-130-SSA1-1995 [21] que se utiliza para la elaboración de jugos y otros alimentos envasados. En la determinación de sodio también se utiliza la espectroscopía de absorción atómica, con un método que se encuentra descrito en la NOM-086-SSA1-1994 Bienes y servicios. Alimentos y bebidas no alcohólicas con modificaciones en su composición. Especificaciones nutrimentales [19].

La AOAC también establece la espectroscopía de absorción atómica y otro método para determinar el plomo en alimentos por voltamperometría de redisolución anódica (AOAC 972.25 y AOAC 982.23) ^[40]. Para la determinación de sodio igualmente se utiliza la espectrofotometría de absorción atómica, y la espectrometría de emisión de llama (AOAC 953.01 y AOAC 956.01) ^[40].

Entre las técnicas analíticas para determinar al sodio y al plomo se puede encontrar a la potenciometría con los electrodos selectivos de iones, la cual representa la aplicación más conocida de la potenciometría en el análisis de alimentos, ya que se pueden analizar diferentes iones en muchos de los productos elaborados para consumo humano, como son salsas, productos lácteos, bebidas, carnes y conservas entre algunos otros, sin afectar la turbidez y color del alimento, de una manera rápida y confiable. La técnica potenciométrica con electrodo selectivo de iones se considera como un medio de medición casi ideal por vigilar la actividad de ciertos iones en disolución de manera continua o no, ya que se permiten realizar mediciones “*in situ*”, requieren de cantidades pequeñas de muestra, además se tiene una alta sensibilidad ($\mu\text{g L}^{-1}$) y son de fácil repetibilidad y adaptabilidad a cualquier laboratorio ^[31].

OBJETIVO

OBJETIVO

En el presente trabajo se seleccionó la técnica analítica de ion selectivo para cuantificar sodio y plomo, planteándose los siguientes objetivos:

- 1) Montar y validar protocolos analíticos para el análisis selectivo de los iones sodio y plomo, en jugos y bebidas procesadas a base de fruta, más populares del mercado mexicano para el consumo de infantes.
- 2) Corroborar, sí el contenido de sodio determinado coincide con el contenido de sodio reportado en las etiquetas del producto comercial; y evaluar si los productos seleccionados son seguros para su consumo en cuanto a la presencia de sodio y plomo.

Capítulo 1

1. ANTECEDENTES.

1.1 SODIO.

1.1.1. Propiedades físicas y químicas del sodio

El sodio es un elemento químico de símbolo Na (del latín, natrium) y número atómico 11, fue descubierto por Sir Humphry Davy. Es un metal alcalino, blando, untuoso, de color plateado, muy abundante en la naturaleza, encontrándose en la sal marina como ion sodio y en el mineral halita. Es muy reactivo, arde con llama amarilla, se oxida en presencia de oxígeno y reacciona violentamente con el agua.

El sodio está presente en grandes cantidades en el océano en forma iónica. También es un componente de muchos minerales y un elemento esencial para la vida, que se encuentra en el organismo en forma iónica, en su mayor parte en el líquido extracelular, en los fluidos extracelulares del cuerpo humano; y unido a los componentes inorgánicos del hueso.

La concentración de sodio en la sangre es el resultado entre la entrada del mismo por la dieta y su salida a través de los fluidos biológicos del riñón y su salida por la orina.

Se emplea el sodio metálico en síntesis orgánica como agente reductor, y en forma de ion sodio, es decir, como sal presenta un elevado punto de fusión, es muy soluble en agua y presenta conductividad eléctrica ^[4].

1.1.2. Funciones del ion sodio en el organismo.

El ion sodio tiene un papel fundamental en el metabolismo celular, por ejemplo, en la transmisión del impulso nervioso, mediante el mecanismo de la bomba de sodio-potasio. Mantiene el volumen celular y la osmolaridad. Participa, además del impulso nervioso, en la contracción muscular y la absorción de nutrientes por la membrana celular.

La concentración plasmática de sodio, es en condiciones normales de 137 – 145 mmol L⁻¹. El aumento de sodio en la sangre se conoce como hipernatremia y su disminución hiponatremia ^[4].

1.1.3. Abuso y deficiencias en el consumo del sodio.

El motivo de restringir el consumo de sodio, se basa en que el volumen del líquido extracelular depende en gran medida del contenido sódico; y la reducción de dicho líquido se logra disminuyendo las reservas totales de sodio y también es requerido para el funcionamiento de nervios y músculos. Un exceso de sodio puede dañar nuestros riñones e incrementa las posibilidades de hipertensión ^[26].

Debido a que el sodio abunda en la mayoría de los alimentos, comúnmente ingerimos más cantidad de la que necesitamos, perjudicando seriamente a nuestra salud con la ingesta excesiva.

La Organización Mundial de la Salud recomienda que la ingesta de sodio por las personas adultas, no superen los 6 g de sal al día. Para los niños de siete a diez años, el límite es de 4 g de sal diarios; y para los menores de 7 años, 3 gramos de sal. Estas recomendaciones se basan en que la mayor parte de sodio en la dieta proviene de alimentos procesados, porque éstos son adicionados con conservadores a base de sodio ^[5].

1.1.4. Metabolismo del sodio.

En humanos, el sodio se absorbe de manera fácil desde el intestino delgado y de allí es llevado a los riñones, en donde se infiltra y regresa a la sangre para mantener los niveles apropiados. Normalmente, la cantidad de sodio absorbida es proporcional a la consumida, y alrededor del 90 -95% de la pérdida normal del sodio se realiza a través de la orina por un mecanismo que involucra los riñones, el sistema nervioso simpático, la circulación de catecolaminas y la presión sanguínea, y el resto se excreta en las heces y el sudor ^[26].

1.1.5. Contenido de sodio en las frutas más utilizadas en la elaboración de jugos procesados.

La composición química de los frutos más utilizados en la elaboración de las bebidas varía, dependiendo con cada tipo, razón por lo que es conveniente conocer sus componentes minerales.

La nutrición mineral del árbol productor afecta directamente la composición de estos minerales en el fruto. En la Tabla 1 podemos observar algunos de los elementos que se encuentran en algunos frutos de uso común en la elaboración de bebidas procesadas:

Tabla 1. Elementos presentes en algunos frutos frescos para la elaboración de bebidas a base de frutas [14]

Fruto	Elementos presentes en los frutos (valores expresados en mg/k de fruta fresca)			
	Mn	Cu	Fe	Na
Pera	0.60	1.34	3.00	3.00
Manzana	0.80	0.71	3.00	1.00
Melocotón	1.10	0.10	6.00	0.50
Kiwi	0.80	2.92	3.70	2.10
Albaricoque	-----	1.10	5.00	0.60
Ciruela	0.80	1.08	4.00	2.00
Cereza	6.30	0.70	5.00	2.00
Frambuesa	0.40	1.00	1.20	2.20
Guayaba	0.14	1.00	6.00	4.00
Mandarina	0.03	0.30	3.00	2.00
Mango	0.03	1.10	1.80	7.00
Manzana roja	Trazas	0.20	1.00	1.00
Manzana Granny Smith	-	-	1.00	2.00
Naranja	Trazas	0.10	4.90	3.00
Piña	0.50	1.10	3.50	3.00
Uva verde	0.10	0.12	4.00	2.00
Uva negra	-	-	3.00	2.00

1.2. PLOMO.

1.2.1. Propiedades físicas y químicas del plomo.

El plomo es un elemento químico, cuyo símbolo es Pb (del latín *Plumbum*) y su número atómico es 82.

El plomo es un metal pesado de densidad de 11,4 °C a 16 °C, de color azulado, que se empaña para adquirir un color gris mate. Es flexible, inelástico y maleable. Su punto

de fusión es de 327,4 °C y su punto de ebullición es de 1725 °C. Los estados de oxidación son 2⁺ y 4⁺; los compuestos de Pb⁴⁺ son covalentes, mientras que los de Pb²⁺, son iónicos principalmente. Las sales y los compuestos orgánicos del plomo son altamente tóxicos, tanto para humanos como para las plantas, debido a que limita la síntesis de clorofila en las plantas; y en humanos puede ocasionar saturnismo, generando anemia, porque una vez en la sangre bloquea la síntesis de hemoglobina alterando el transporte de oxígeno a la sangre y hacia los demás órganos del cuerpo. El plomo es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico, aunque se disuelve con lentitud en ácido nítrico y ante la presencia de bases nitrogenadas. El plomo es anfótero. Tiene la capacidad de formar muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos. Los cuatro isótopos naturales del plomo son, por orden decreciente de abundancia, 208, 206, 207 y 204. Se cristaliza en el sistema cúbico de cara centrada invertida ^[41].

1.2.2. Fuentes de plomo.

El plomo rara vez se encuentra en su estado elemental. Se presenta comúnmente como sulfuro de plomo, se le conoce como galena; los otros minerales de importancia comercial son los carbonatos (cerusita); los sulfatos (anglesita) y los fosfatos (piromorfita) son muchísimo más raros. También se encuentra plomo en varios minerales de uranio y de torio, ya que proviene directamente de la desintegración o decaimiento radiactivo. Los minerales comerciales pueden contener tan poco plomo como el 3%, pero lo más común es un contenido de poco más o menos del 10% ^[41].

La presencia de contaminantes como el plomo en los alimentos es de gran importancia, debido a que las fuentes de contaminación del plomo son muy variadas. Así, esta contaminación puede deberse prácticamente a la vía ambiental, como fue el caso del uso de algunos plaguicidas que contenían arseniato de plomo, que aún prevalece en algunos suelos, y debido a la lixiviación es más común encontrarla en los mantos acuíferos. También debe de tomarse en cuenta el plomo proveniente de las zonas industriales, de las actividades mineras y del tráfico rodado, aunque esta última ha disminuido notablemente con la prohibición del tetraetilo de plomo en la gasolinas ^[29].

1.2.3. Efectos del plomo en el organismo.

El plomo no cumple ninguna función esencial en el cuerpo humano, por el contrario, este puede hacer daño después de ser tomado en la comida, aire o agua, sin importar el horario (desayuno, merienda y cena) aunque hay estudios que comprueban que si se ingiere una cantidad importante de plomo durante las 7 y 12 de la noche, las probabilidades de contraer saturnismo son mayores, dado que el metabolismo se vuelve más lento en estos horarios.

El plomo puede causar varios efectos no deseados en cierto tipo de individuos.

Efectos que se enlistan a continuación:

- Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina, lo cual produce anemia
- Incremento de la presión sanguínea
- Daño a los riñones
- Abortos
- Perturbación del sistema nervioso
- Daño al cerebro
- Disminución de la fertilidad del hombre a través del daño en el esperma
- Disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños
- Perturbación en el comportamiento de los niños, como es agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.
- En niños de corta edad se pueden producir daños en la coordinación y en la comprensión de información, hasta llegar a un retardo mental muy serio.
- En fetos puede producir mutaciones leves y mutaciones severas.
- Gastritis, acidez o pesadez estomacal, causadas por las partículas no degradables plúmbicas.
- Alteraciones en el ácido ribonucleico (ARN), y en casos más críticos de intoxicación por plomo se presentan alteraciones en el ácido desoxirribonucleico (ADN).
- Neuropatías periféricas en los adultos

El plomo puede entrar en el feto a través de la placenta de la madre, causando serios daños al sistema nervioso, al sistema reproductor y al cerebro de los niños por nacer^[10, 29, 41].

1.3. BEBIDAS PROCESADAS A BASE DE FRUTA, PARA NIÑOS.

Las bebidas procesadas para niños pueden ser de tipos muy variados. A continuación se definen las bebidas procesadas que son consumidas en nuestro país.

1.3.1. Definición de bebidas no alcohólicas.

Las bebidas no alcohólicas, son aquellas que además de agua potable pueden contener como máximo un 2% de alcohol etílico, además de edulcorantes, saborizantes, dióxido de carbono, jugos, pulpas de frutas, verduras o legumbres y otros aditivos autorizados por la Secretaría de Salubridad y Asistencia. En el caso de bebidas nutricionales, éstas pueden contener además vitaminas, proteínas o sus hidrolizados de calidad proteica equivalente al de la caseína^[17].

1.3.2. Bebidas a base de fruta.

Las bebidas a base de fruta, en comparación con los refrescos, difieren en el contenido de azúcares y dióxido de carbono, ya que a los refrescos se les adiciona este gas como un conservador y la cantidad de azúcares es muy grande en comparación a los jugos y néctares. En estas últimas, el contenido de fruta es mayor que en los refrescos, y esta puede provenir de fruta exprimida o de concentrado de frutas. Si proviene de concentrado se reconstituye con agua, hasta lograr un jugo igual que el obtenido al exprimir la fruta. Este jugo reconstituido puede tener como agregado un máximo de 50 gramos de azúcares por kilo de frutas no cítricas, y de 200 gramos por kilo de azúcares en las frutas cítricas.

Los concentrados se obtienen deshidratando los jugos de frutas. Para su consumo deben reconstituirse mezclando con la cantidad de agua indicada por el fabricante,

obteniéndose de esta manera, un producto semejante al jugo de la fruta que declara contener.

Para las bebidas a base de fruta tenemos la siguiente clasificación:

a) Néctares.

Los néctares son aquellos elaborados con un mínimo de 10% y un máximo de 25% de jugos o pulpas de frutas, que cumplan con lo especificado en las bebidas no alcohólicas. Estos límites no son aplicables en el caso de bebidas que por razones técnicas y características organolépticas no son alcanzables, como en el caso de los refrescos.

b) Bebidas nutricionales.

Las bebidas nutricionales son las que se elaboran con un mínimo de 1.5% de proteínas o sus hidrolizados de calidad proteica equivalente al de la caseína y que cumplan con lo especificados en bebidas a base de fruta.

c) Bebidas bajas en calorías.

Las bebidas bajas en calorías, son aquellas que en su composición eliminan el uso de azúcar, sustituyéndola por edulcorantes autorizados por la Secretaría de Salubridad y Asistencia y que cumplan con lo especificado en bebidas a base de fruta o bebidas nutricionales.

d) Refrescos adicionados con jugo.

Refresco, es aquel que contiene menos del 10% de jugos o pulpas de frutas y como mínimo 6% de estas, debe de cumplir con lo especificado en bebidas no alcohólicas (elaborados en base a agua, azúcar y muy poca fruta).

e) Refresco sabor a fruta.

Refresco sabor a fruta, es aquel que puede contener jugos o pulpas de frutas, en cantidad menor al 6% y que cumpla con lo especificado en bebidas no alcohólicas. Quedan comprendidos dentro de este grupo aquellos refrescos cuyas cualidades

específicas los clasifican como de un sabor indefinido característico e inherente al producto.

f) Refrescos bajos en calorías.

Son aquellos que en su composición eliminan el uso del azúcar, sustituyéndola por edulcorantes autorizados por la Secretaría de Salubridad y Asistencia y que cumplan con lo especificado en refresco a base de fruta o refresco sabor a fruta^[17].

1.3.3. Jugo de fruta procesado.

El jugo de fruta procesado, es el producto líquido sin fermentar, pero fermentable, obtenido al exprimir frutas en buen estado, debidamente maduras y frescas o frutas que se han mantenido en buen estado, por procedimientos adecuados, inclusive por tratamientos de superficie, aplicados después de la cosecha, sin diluir, clarificado o no, y sometido al tratamiento adecuado que asegura su conservación en el envase. No debe contener corteza y semillas, ni materia extraña objetable^[15]. Pueden o no tener aditivos incorporados como: endulzantes naturales o artificiales, antioxidantes, antiespumantes, acidulantes y espesantes. Se pueden envasar en frascos de vidrio, en latas o en envases de cartón tetra pac, mediante la pasteurización y la adición de conservadores como benzoato de sodio, sorbato de potasio, eritorbato de sodio, metabisulfito de sodio, citrato de sodio y ácido cítrico, entre otros, lo cual va a incrementar la vida de anaquel y del producto.

1.4. PROCESO DE ELABORACIÓN DE JUGOS O BEBIDAS A BASE DE FRUTA.

La elaboración de jugos es similar para las diferentes variedades de frutas ya que los procesos productivos tienen las mismas características comunes. Así mismo se pueden obtener subproductos de las cáscaras, pulpas, huesos, como son: aceites, forrajes y esencias.

Se presenta en la Figura 1 el diagrama de elaboración de jugo de frutas, flujo del proceso a nivel general, referente al producto seleccionado. Sin embargo, éste puede

ser similar para otros productos, si el proceso es homogéneo, o para variantes del mismo. Al respecto, se debe evaluar en cada caso la pertinencia de cada una de las actividades previstas, la naturaleza de la maquinaria y los equipos considerados, el tiempo y tipo de las operaciones a realizar y las formulaciones o composiciones diferentes que involucra cada producto o variante que se pretenda realizar.



Figura 1. Diagrama de flujo para el proceso de elaboración de jugos procesados

Descripción general del diagrama de flujo del proceso de elaboración del jugo:

Especificaciones físicas, químicas y microbiológicas de materia prima.

Recepción y almacenamiento de materia prima.- Por lo general el ejemplo típico es la naranja, la cual es transportada a granel (su consistencia lo permite). Hay que evitar golpear las naranjas ya que fácilmente se estropearían por la zona del golpe si estuviesen almacenadas algunos días. El almacenamiento de la naranja deber hacerse en un lugar fresco de humedad media, de forma que no gravite mucho peso sobre el fruto. El almacenamiento no debe prolongarse más de 15 días, en condiciones normales; para el almacenaje se podrá contar con depósitos o silos, o bien estos se pueden suplir por cajas de madera.

En caso de ser necesario un mayor tiempo de almacenaje, habría que llevarse a cabo bajo refrigeración y en condiciones de humedad controlada.

Un aspecto que es necesario enfatizar es que el lugar de almacenamiento de materias primas no debe ser utilizado para el almacenamiento de otros productos que pueden ser contaminantes, como pesticidas, pinturas, o utensilios de aseo, los cuales deben tener lugares especiales para su propio almacenamiento.

Nunca se debe olvidar que la calidad del producto será un reflejo de la calidad de la materia prima de la cual proviene, por lo que es necesario cuidar de ella de la mejor manera posible.

Inspección y transporte al área de lavado.- Transporte de la naranja al área de lavado mediante una banda transportadora. Durante el recorrido de la fruta por la banda transportadora se realiza una inspección visual, desechando las naranjas que no llenan los requisitos para su industrialización (que estén sobre maduras, golpeadas o que tengan algún otro defecto).

Lavado.- La banda lleva a la naranja a la primera operación de lavado, a un tanque con agua que está recibiendo chorros de agua a presión desde diferentes ángulos. Este lavado es importante para eliminar agentes extraños.

Cepillado.- Un transportador pasa la fruta a la segunda sección de lavado, donde se pasa sobre un tren de cepillos con regadera de agua sobre ellos, con el objeto de terminar la limpieza de la superficie de la fruta.

Transporte al área de extracción.- Transporte de la naranja al área de exprimido mediante un transportador helicoidal.

Extracción.- La naranja es llevada a unos extractores o prensas de gusano helicoidal en forma de conos de bronce con paredes perforadas por donde escurre el jugo. Al ir disminuyendo el volumen de cono, la fruta va siendo comprimida, aplastándola completamente para obligar a romper las celdillas que contienen el jugo de la naranja, la cáscara, hueso y la pulpa salen por el diámetro reducido del cono, pasando a un extractor el cual separa el aceite contenido en ellas.

El aceite es de los subproductos más importantes, por lo que debe separarse de las partículas sólidas, que contaminan dicho producto, para esto se utiliza una máquina separadora centrífuga.

Los aceites esenciales, la pulpa y las cáscaras se utilizan para fabricar esencias, mermeladas y alimento para ganado.

Refinado.- El jugo obtenido en el extractor se bombea hacia un refinador donde se separa el bagacillo y la semilla que pudo haber arrastrado el jugo. La refinación se puede realizar con una máquina tamizadora.

Clasificación.- El jugo refinado es impulsado por una bomba hacia un clasificador con el fin de retirar sedimentos finos que no pudieran haber sido separados con anterioridad, los cuales ocasionarían incrustaciones en el equipo posterior.

Inspección de contenidos y control de calidad.- En esta actividad se verifican los contenidos de azúcar y ácidos del jugo.

Es aquí donde se evalúan las propiedades físicas, químicas y microbiológicas de la materia prima para la elaboración de los jugos procesados. Se deben de prevenir los tres tipos de contaminación a los cuales se exponen los alimentos durante su elaboración; para evitar contaminaciones por bacterias patógenas, por productos químicos o contaminantes físicos (materia extraña).

Ajuste o corrección.- El jugo clasificado es impulsado por medio de una bomba al interior de unos tanques de corrección que se utilizan para regular las variaciones de azúcar y ácidos contenido en el jugo, así como para mezclar los conservadores requeridos, siendo los más usuales entre otros benzoato de sodio, sulfito y bisulfito de sodio, así como anhídrido sulfuroso.

Transporte al sistema de deaeración.- Se transporta por medio de una bomba y a través de un enfriador.

Enfriador y deaeración.- El objeto de que el jugo pase a través de un enfriador es para alimentar dicho jugo al sistema deaerador a una temperatura adecuada.

Debido a que todos los jugos extraídos contienen considerables cantidades de aire (el oxígeno del cual reacciona particularmente con el ácido ascórbico del jugo) lo que resulta en una pérdida de vitamina C y en cambios indeseables en el sabor y color.

La deaeración significa la extracción más efectiva del aire y demás gases contenidos en los jugos. Esta es una operación muy importante cuando los jugos deben someterse a tratamientos térmicos como la pasteurización, ya que la combinación de aire y calor constituye la condición más adecuada y favorable para la oxidación de los jugos.

El mejor método de deaeración es la llevada al vacío, es decir el jugo es admitido en forma de una película dentro de una cámara en la que reina un alto vacío.

El jugo frío entra en el deaerador mediante el vacío en la cámara creado y mantenido por una bomba de alto vacío.

Envase.- Inmediatamente después del proceso de deaeración el producto es envasado automáticamente mediante una máquina envasadora conectada al deaerador. Posteriormente se cierra el envase.

Transporte al área de pasteurización.- Transporte del producto al proceso de pasteurización.

Pasteurización.- La pasteurización se realiza por medio de un autoclave donde es introducido el producto. La pasteurización se realiza a altas temperaturas en corto tiempo, estas temperaturas inactivan las enzimas y retienen su acción aún en los tiempos más cortos de residencia.

Transporte al área de enfriamiento.- El producto se transporta al área de enfriado por medio de una banda transportadora.

Enfriado.- El producto es llevado al área de enfriado para que éste baje su temperatura a temperatura ambiente para facilitar su manejo y empaque final. El enfriado se realiza rociándole agua al producto o sumergiéndolo en ella.

Transporte al área de etiquetado y empaquetado.- El producto se transporta por medio de un montacargas, al área de etiquetado y empaquetado.

Etiquetado y empaquetado.- En esta área el producto es etiquetado (por medio de una etiquetadora) y empaquetado en cajas de cartón.

Transporte al almacén o producto terminado.- El producto final se transporta por medio de diablos o montacargas al almacén de producto terminado.

Almacenaje del producto terminado.- En este punto el producto terminado es almacenado quedando listo para su distribución ^[38].

1.4.1. Control de calidad en el proceso de elaboración de jugos a base de fruta.

La higiene es un principio que se aplica a las personas, la sanidad industrial se aplica a los equipos, las instalaciones y los locales usados en la producción. Es muy importante tener en cuenta diversas normas que permitan adecuar las instalaciones a condiciones de sanidad industrial que aseguren un funcionamiento conveniente del proceso:

- Las construcciones deben adecuarse de manera de poder limpiarlas con facilidad, sin dejar espacios ciegos donde no se pueda llegar con el sistema de limpieza y desinfección.
- Los equipos deben ser diseñados para no dejar lugares ciegos donde se pueda acumular material que se descomponga causando serios problemas de contaminación.
- Todas las superficies que se exponen al alimento deben limpiarse y desinfectarse apropiadamente, de acuerdo a una frecuencia que dependerá del tipo de materia prima y proceso usado. En general, frutas y hortalizas dejan residuos fáciles de limpiar.
- Nunca, un proceso de desinfección puede realizarse sobre una superficie. Es condición básica para un buen proceso de desinfección, el haber limpiado la superficie previamente.
- Los productos usados, tanto en el proceso de limpieza como de desinfección, deben ser de las listas de productos autorizados por las autoridades sanitarias locales, cuidando expresamente no causar daño al medio ambiente usando productos de dudosa degradabilidad.

- Ningún proceso de desinfección podrá nunca, por si solo, reemplazar un trabajo que respete diariamente las normas generales de higiene^[24].

También se debe tener en cuenta las buenas prácticas de fabricación, así como el conjunto de normas y actividades relacionadas entre sí, destinadas a garantizar que los productos tengan y mantengan las especificaciones requeridas para su uso y lo reportado en la etiqueta como cualquier texto o representación que afirme, sugiera o implique, que el producto preenvasado tiene propiedades nutrimentales particulares, tanto en relación con su contenido energético y de proteínas, grasas (lípidos) y carbohidratos (hidratos de carbono), como en su contenido de vitaminas y minerales [15,17].

1.5. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SODIO.

1.5.1. Espectrofotometría de llama.

En espectrofotometría de llama se pueden determinar cantidades traza de sodio a una longitud de onda de 589 nm. Se pulveriza la muestra en una llama de gas y la excitación se realiza en condiciones controladas y reproducibles. La línea espectral buscada se aísla utilizando filtros de interferencia o por medio de una disposición adecuada de la ranura en los dispositivos de dispersión de luz, tales como prismas o rejillas. La intensidad de la luz se mide por un potenciómetro con tubo fotomultiplicador integrado. La intensidad de la luz a 589 nm es aproximadamente proporcional a la concentración del elemento, a partir del desplazamiento máximo de la aguja, y utilizarse las medidas de emisión. La gráfica de calibración puede ser lineal, pero muestra una tendencia a la horizontalidad a concentraciones superiores.

La sensibilidad del método es proporcional a la eficiencia del nebulizador-quemador, para éste método se requieren de temperaturas de 2000 °C que se logran mediante la combustión de diferentes mezclas de combustibles y comburente.

Para el sodio, la muestra tiene que ser atomizada libre de materia orgánica, para que este sea excitado a un nivel mayor de energía y que al regresar a su estado fundamental emita una señal a una longitud de onda de 589 nm, donde la luz pasa a través de un filtro o monocromador que selecciona la longitud de onda emitida por los

átomos del sodio, para que se pueda registrar una lectura, la cual va a ser directamente proporcional a la concentración del ion en cuestión, en la Figura 2 podemos ver el esquema del espectrofotómetro de llama.

Este método se emplea para determinar la concentración de sodio, potasio, calcio en materiales diversos [20, 37].

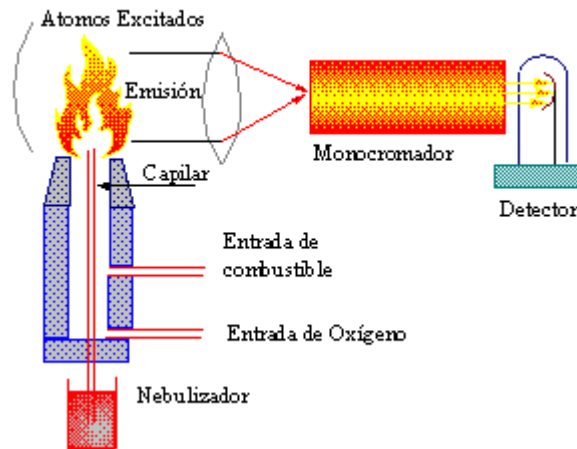


Figura 2. Esquema del espectrofotómetro de llama

1.5.1.1. Método de cuantificación de sodio por espectrofotometría de llama.

Se preparan una serie de disoluciones estándar con distintas concentraciones, para obtener una recta de calibración, al menos cinco puntos para trazar la recta. Las líneas de calibración son lineales para el sodio, cuando la concentración de sodio varía entre 0 y 0.1 mg L^{-1} , curvándose al aumentar la concentración.

Una vez obtenida la recta de calibración se mide la señal emitida por la muestra problema, por interpolación se obtiene el valor de la concentración.

Este método presenta desventajas:

- 1.- Las sustancias que acompañan al sodio absorben también parte de la radiación o pueden emitir.
- 2.- La radiación de fondo depende de la temperatura de la llama.
- 3.- Variaciones en la velocidad de flujo, ya sea de la muestra o del gas oxidante, afectando de diferente manera la señal emitida por las disoluciones estándar y a la muestra problema.

1.5.1.2. Método de cuantificación por adición de patrón en espectrofotometría de llama.

Se utiliza como estándar el mismo elemento que se quiere analizar. En una serie de disoluciones estándar se pone un mismo volumen de muestra a analizar. Y se agregan cantidades diferentes de la disolución estándar. Se aforan todas las disoluciones al mismo volumen para que la muestra tenga así la misma concentración. Estará diluida al mismo volumen. Se ajusta a cero con un estándar blanco y a 100 con la muestra más concentrada. Se representa la intensidad emitida frente a cada concentración del estándar agregado, obteniéndose una línea recta. Se determina la intensidad de emisión de la muestra, para determinar la cantidad de sodio que contiene.

Tiene como ventaja este método que las sustancias que acompañan a la muestra van a acompañar a todos los patrones.

1.5.1.3. Método de cuantificación por patrón interno en espectrofotometría de llama.

Se toma como estándar una sustancia que responda en el fotómetro de llama de manera muy parecida a la sustancia que se analiza y que no esté en las muestras. En el caso de fotometría de llama, cuando se quiere analizar sodio o potasio en muestras biológicas, se usa litio como estándar porque da una emisión a una longitud de onda de 671 nm y con una sensibilidad de $0.7 \mu\text{g mL}^{-1}$, y en las muestras biológicas no hay litio. Se preparan varias disoluciones estándar en las que colocamos la misma concentración de litio y cantidades distintas de disolución estándar de sodio. Aforamos al mismo volumen. Lo mismo haremos con la muestra problema. Posteriormente se representa gráficamente la relación entre la intensidad de emisión de sodio/litio en función de la concentración de sodio. La ventaja de este método es que cualquier interferencia posible va afectar de igual forma al patrón que a la muestra que se analiza, por lo que van a poder eliminarse sus efectos. En este método del patrón interno es importante el uso de los espectrofotómetros de doble haz^[37].

1.5.2. Espectroscopía de absorción atómica.

De acuerdo con la NOM-086-SSA1-1994 la determinación de sodio se realiza por el método de espectrofotometría de absorción atómica con aditamento de flama, esta debe de ser de aire-acetileno, oxidante mediante el cual la muestra se somete a una digestión ácida con ácido nítrico concentrado para que el analito liberado sea cuantificado por espectrofotometría de absorción atómica. Se basa en la medida de la radiación absorbida por los átomos libres en su estado fundamental. En este proceso el átomo pasa desde un estado energético inferior a otro superior. Para que esto ocurra es necesario suministrar energía de una longitud de onda específica del elemento al cual se quiere excitar, para el método de sodio es de 589.6 nm. La fuente de radiación consiste en una lámpara que contiene un cátodo del elemento que se pretende analizar. Este cátodo emite las radiaciones típicas de ese elemento. Al hacer incidir esta radiación a través de la muestra, los átomos absorberán parte de la energía emitida. La diferencia entre la energía incidente y la transmitida se recoge en un detector, permitiendo realizar una determinación cuantitativa del elemento.

1.6. METODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO

1.6.1. Espectroscopía de absorción atómica.

Las determinaciones analíticas para el plomo como contaminante en alimentos se realizan por espectroscopía de absorción atómica, esto según la NOM-117-SSA1-1994. El método de espectroscopía de absorción atómica se basa en hacer pasar un haz de luz monocromática de una frecuencia tal que puede ser absorbido por el analito que se encuentra presente en forma de vapor atómico. La medida de la intensidad luminosa antes y después de su paso por el vapor atómico permite determinar el por ciento de la transmitancia o la absorbancia, ver Figura 3.

La cantidad de absorción aumenta con la concentración de los átomos en el medio absorbente, es decir, la medida de la absorción aumenta con la concentración del elemento en la muestra.

La espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros, es un método similar al del vapor frío. Las muestras reaccionan en un dispositivo externo con un agente reductor, generalmente borohidruro. Los productos gaseosos de reacción se llevan a una celda de muestreo que se encuentra en el paso óptico del espectrofotómetro de absorción atómica, en este caso, los productos de reacción son hidruros volátiles. Estos compuestos moleculares no son capaces de dar una señal de absorción atómica, por lo tanto la celda se calienta para disociar el hidruro gaseoso en átomos libres. Cuando la absorción atómica crece y cae a medida que se crean los átomos y escapan de la celda de absorción. Dando lugar a la emisión de la absorción o altura de pico, como señal analítica. Los elementos que se pueden determinar con esta técnica son: As, Bi, Cu, Ge, Pb, Sb, Se, Te y Sn ^[20].

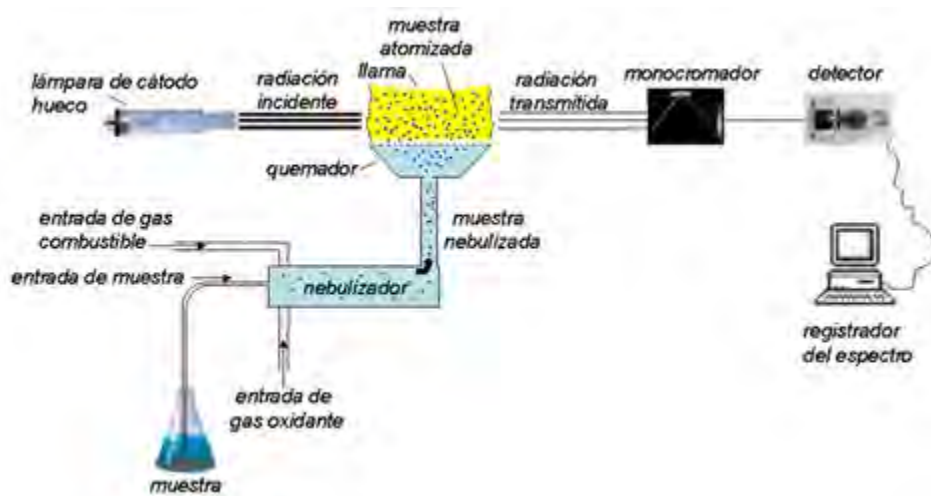


Figura 3. Arriba se observa el esquema interno del equipo de absorción atómica y abajo el equipo y software de absorción atómica.

1.6.2. Técnica de espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente.

El plasma acoplado inductivamente (ICP por sus siglas en inglés) alcanza una temperatura mucho más alta que el método de llamas ordinarias de combustión. La elevada temperatura, la estabilidad y entorno químico inerte al argón eliminan gran parte de las interferencias que se encuentran en la llama. El análisis multielemental

simultáneo, cuando el espectro de emisión por plasma acoplado inductivamente no requiere lámpara y puede medir hasta 70 elementos simultáneamente. Es preciso que para cada elemento que se quiera analizar haya un detector fotomultiplicador en la posición correcta.

La radiación dispersa incide sobre un detector de inyección de carga, que está relacionado con el acoplamiento de carga.

La sensibilidad que se obtiene en un plasma acoplado inductivamente se puede aumentar en un factor de 3 a 10, observando la emisión a lo largo de toda la longitud del plasma en lugar del diámetro del mismo^[37].

1.7. POTENCIOMETRIA CON ELECTRODOS SELECTIVOS

1.7.1. Fundamentos de los electrodos selectivos de iones.

El método potenciométrico del electrodo selectivo de iones no se basa en reacciones redox, ya que estos electrodos generan un potencial eléctrico de migración selectiva de un ion determinado a través de un puente líquido de una membrana, midiendo la actividad del ion en cuestión y no su concentración, aunque puede haber cierto tipo de interferencias causados por iones con la misma carga.

En la Figura 4 se representa el montaje experimental del método potenciométrico. El sistema completo actúa como una pila, de forma que al sumergir los dos electrodos en la disolución se establece un flujo momentáneo de iones en la interfase existente entre la membrana selectiva y la disolución de trabajo, produciéndose una diferencia de potencial, cuya magnitud depende de la cantidad de iones presente en la disolución.

En la celda diseñada, una de las semireacciones se corresponde con un electrodo de referencia (potencial constante) y otra es dependiente de la concentración del analito (potencial indicador)

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + E_{\text{unión líquida}} \quad (1)$$

La unión líquida o puente salino es cuando tenemos dos disoluciones distintas de electrolitos causado por la distinta movilidad de los iones, en donde se origina en la

interfase una diferencia de voltaje, este potencial pone una limitación fundamental a la exactitud de las medidas potenciométricas, porque de ordinario no conocemos la contribución de la unión al voltaje medido.

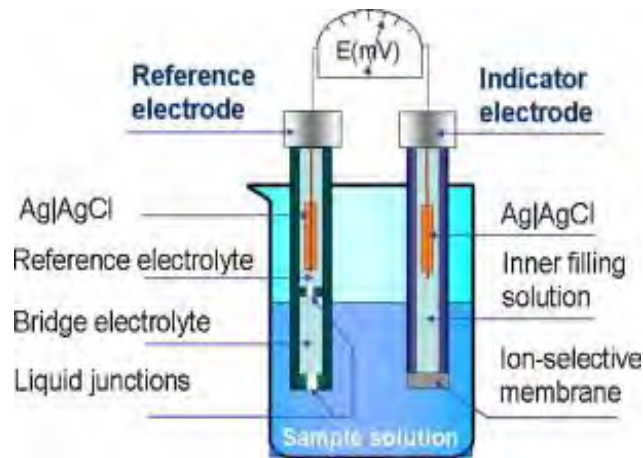


Figura 4. Montaje experimental para realizar mediciones potenciométricas utilizando un electrodo selectivo de iones

Los electrodos poseen una membrana que tiene dos superficies y una zona de relleno entre ambas superficies, y estas están en contacto con las disoluciones en ambas caras de la membrana (Figura 5). Si la superficie de la membrana fuese especial, permitiría que penetren por la superficie de la capa (permeabilidad) solo algunos tipos de iones, excluyendo a cualquier otro que se encuentre presente en la disolución. La permeabilidad ocurre a través de la interfase entre la membrana (desde una región de alta concentración a otra de concentración baja) y la disolución y se trata de una membrana permeable-selectiva. Esta membrana es muy sensible y selectiva a un ion en específico. Pero debe de estar en contacto con un electrodo de referencia para que se pueda tener una medición de la diferencia de potencial, no solo del potencial a través de la superficie interna y la superficie externa (que es la suma del potencial de ambas superficies).

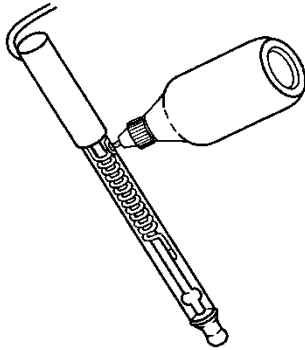


Figura 5. Electrodo en el cual se observa la zona de relleno.

En el mercado se cuentan con electrodos combinados, los cuales contiene en un mismo cuerpo un electrodo selectivo para cierto ion y un electrodo de referencia.

Los métodos basados en la potenciometría con electrodos selectivos de iones son los mejores para determinar Na^+ , K^+ , Cl^- , H^+ y CO_2 .

1.7.2. Clasificación de los electrodos selectivos de iones

La mayoría de los electrodos selectivos de iones se pueden clasificar en alguna de las siguientes clases:

- a) Membranas de vidrio para iones H^+ y ciertos cationes monovalentes como el sodio.
- b) Electrodos de estado sólido, basados en cristales de sales inorgánicas. Un electrodo de este tipo es el electrodo del ion F^- , y si se dopa al electrodo con PbS es posible la determinación de Pb^{2+} .
- c) Electrodos de membrana líquida, que usan una membrana hidrófoba saturada con un intercambiador líquido hidrófobo, utilizan un portador móvil para transportar un ion determinado a través de una membrana, que está impregnada con una disolución del portador. El electrodo selectivo a calcio es similar al electrodo de estado sólido, excepto en que el cristal sólido esta sustituido por una membrana saturada de un intercambiador líquido hidrófobo (un quelante de calcio).

d) Electrodo compuesto, son capaces de separar una especie de otras, o de generar la especie en una reacción química. Contienen un electrodo convencional de membrana que aísla (o genera) el analito al que responde el electrodo. En este caso, se ejemplifica un electrodo compuesto sensible a CO_2 que consta de un electrodo conocido de pH, rodeado de una disolución de electrolito encerrado por una membrana de goma, teflón o polietileno. Un electrodo de referencia plata-cloruro de plata está sumergido en la disolución del electrolito. También se han diseñado muchos electrodos compuestos que usan enzimas, las cuales catalizan una reacción del analito, y el producto de esta reacción es detectado por el electrodo.

1.7.3. Selectividad de los electrodos.

Es importante destacar que ningún electrodo responde selectivamente a un ion, ni siquiera el electrodo de pH, que es uno de los más selectivos, el *coeficiente de selectividad* expresa la respuesta relativa del electrodo a diferentes especies con la misma carga, es decir, que el electrodo no solo responde a un ion X, sino que también puede tener una respuesta a un ion A (ecuación 2):

$$\text{Coeficiente de selectividad: } k_{A,X} = \text{respuesta a X} / \text{respuesta a A} \quad (2)$$

Cuanto menor es el coeficiente de selectividad ($k \ll 1$), menor será la interferencia de otros iones, si no es así entonces hay una diferencia significativa ocurriendo así una interferencia de otros iones durante la medición. El ion sodio es el principal interferente en la medición de pH, pero su efecto solo es significativo cuando $[\text{H}^+] \leq 10^{-12} \text{ M}$ y $[\text{Na}^+] \geq 10^{-12} \text{ M}$ [9, 28, 31].

Para todo electrodo selectivo, cuando no tenemos interferentes, que sería lo ideal, el potencial de membrana está determinado por la ecuación de Nernst (ecuación 3):

$$E = E^0 - 2.3 (RT/nF) \log a_i \quad (3)$$

En donde E es el potencial medido o corregido del electrodo en mV, E^0 es el valor constante al potencial de referencia (mV), R es la constante de los gases, T es la temperatura expresada en grados Kelvin, n_i es la valencia del ion y F es la constante de Faraday; a_i es la actividad iónica. Esta ecuación se aplica a cualquier electrodo selectivo de iones e incluso al electrodo de vidrio de pH.

Se debe considerar que la actividad de la especie a_i es igual a su concentración multiplicada por su coeficiente de actividad γ_i , como se expresa en la ecuación (4):

$$a_i = [C_i] \gamma_i \quad (4)$$

El coeficiente de actividad (γ_i) es una medida de desviación respecto al comportamiento ideal y va a depender de la cantidad, tamaño, carga y número de hidratación de los iones presentes, la temperatura y el tipo de disolvente.

Una de las variables importante a considerar en una medida con los electrodos selectivos de iones, es la escala de concentración del ion a medir, en la cual el electrodo es sensible a una variación de la misma y se puede dividir en dos zonas: una zona lineal y una zona no lineal.

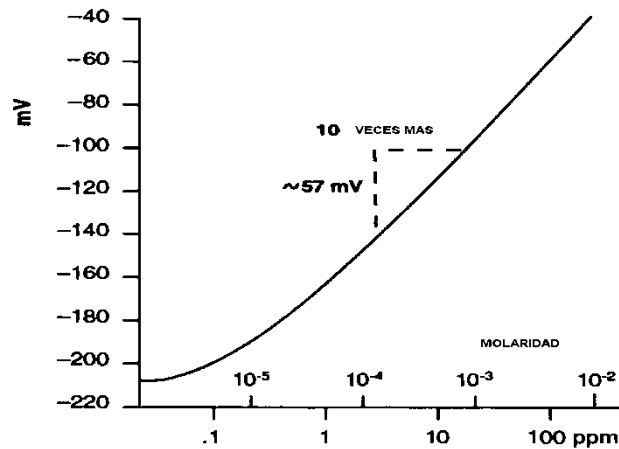


Figura 6. Curva típica de un electrodo selectivo a iones monovalentes, se observa claramente la zona no lineal y la zona lineal

Siempre es recomendable trabajar en la zona lineal, ya que la zona no lineal exige efectuar una calibración con al menos 5 patrones y una interpolación manual, en la Figura 6 podemos observar las zonas lineal y no lineal.

El ajustador de fuerza iónica ISA (Ionic Strength Adjustor por sus siglas en inglés) es una sal concentrada no interferente con la muestra, que se utiliza para realizar la igualación de las fuerzas iónicas de los patrones y las muestras para calibrar los electrodos. De esta manera los coeficientes de actividad permanecen constantes y el potencial del electrodo se relaciona directamente con la concentración. Para realizar el cálculo de la fuerza iónica (μ) es necesario aplicar la ecuación 5:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (5)$$

En donde c_i es la concentración de la especie y z_i su carga y la suma (\sum_i) de estos se extiende a la suma de todos los iones en disolución ^[9].

1.7.4. Aplicaciones de los electrodos selectivos de iones.

Este tipo de electrodos selectivos tienen aplicaciones en diversos campos en especial en el área de los alimentos y se pueden determinar ^[31, 32]:

- Nitrato y nitrito en alimentos base de carnes.
- Cloruros en bebidas y quesos.
- Fluoruros en agua, bebidas.
- Calcio en productos lácteos.
- Potasio en jugo de frutas

Otra aplicación que se ha encontrado en los electrodos selectivos de iones, es la investigación realizada por Praveen Upreti y colaboradores en 2004 ^[34], para la medición de pH en leche y quesos, alimentos lipofílicos, esto utilizando electrodos poliméricos a base vidrio. Esto con la finalidad de la determinación del pH, el cual se debe medir durante la fabricación de queso, ya que es un indicador de ácido en el desarrollo de bacterias ácido lácticas añadidas a la leche, para la fabricación de este.

Por lo que se utilizó el método propuesto por Bjerrum para la determinación de pH, el cual se basa en el que el potencial es inversamente proporcional a la concentración de la solución de KCl del puente salino que se encuentra en contacto con la muestra y, por tanto, obteniéndose resultados del potencial del electrodo de referencia sorprendentemente estables durante un largo período de 20 h, y sin tener efectos negativos en cuanto a la contaminación de la membrana selectiva del electrodo por incrustaciones debido a la adsorción de lípidos y proteínas como suele pasar en los electrodos de vidrio.

Peréz Olmos y sus colaboradores en 1999 ^[25] realizaron un estudio en aguas europeas embotelladas para consumo humano, utilizando 56 productos de diferentes países europeos. En este trabajo se usaron los electrodos contruidos de forma similar a los convencionales, pero utilizando un amplificador operacional, lo cual los hacia supersensibles a la medición de los iones potasio y calcio. Al comparar sus resultados con las mediciones realizadas con los electrodos convencionales, se tuvo una mayor precisión y concordancia con los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción atómica para el potasio y el calcio, que se utilizaron como referencia.

Pozos-Guillén y colaboradores en 2005 ^[23] realizaron la determinación de la concentración de fluoruro en jugos de frutas mediante el método del electrodo de ion selectivo. Ellos realizaron una evaluación de la concentración de fluoruro de algunos productos de las 2 compañías de jugos de frutas más populares de México. Recolectaron muestras de diferentes lotes, sabores y presentaciones de cada producto; con 3 muestras por lote. El estudio encontró en el 33% de los productos seleccionados, niveles de flúor por arriba de lo establecido en la norma mexicana (0.7 ppm), lo cual puede ser un factor de riesgo adicional de fluorosis dental.

Consalter A. y et al en 1992 ^[1] realizaron la determinación de nitratos en hortalizas, siendo una determinación muy importante en los alimentos, debido a que es una de las especies químicas analizadas con mayor frecuencia como constituyente normal en abonos y fertilizantes, o bien como contaminante en productos alimenticios, aguas de consumo, desechos urbanos e industriales. Además, la cuantificación de nitratos es utilizada comúnmente para diagnosticar el estado nutricional de las hortalizas cultivadas. Su objetivo fue evaluar un electrodo selectivo de nitrato en el análisis de

vegetales de la región del Véneto en Italia, y medir el efecto de la cocción sobre estos. Se utilizó el método de electrodo selectivo de iones para nitratos debido a que se trata de un método fácil y rápido para su uso en el análisis rutinario del contenido de nitratos en vegetales a gran escala. Los resultados mostraron un contenido de nitratos relativamente bajo, el cual se reduce al cocinar las verduras, pero la cantidad de reducción varió considerablemente entre las especies.

Fonseca Ortiz en 2004 ^[7] en su tesis doctoral compara los resultados de las concentraciones obtenidas con un método de electrodo selectivo del ion plomo (II), con las obtenidas utilizando los métodos estándares de análisis (Absorción Atómica y Plasma Acoplado Inductivamente). El autor encontró que no existen diferencias significativas entre las concentraciones comparadas, lo cual demuestra el correcto funcionamiento del electrodo selectivo de plomo (II).

Tastekin y colaboradores en 2009 ^[33] desarrollaron un nuevo electrodo selectivo en estado sólido sensible a Pb (II), que presentó una reproducibilidad satisfactoria y una larga vida relativa (> de un año) sin ningún tipo de variación considerable en el potencial a lo largo del tiempo, La influencia del pH se estudió, encontrando que no influye el potencial en las disoluciones de ensayo que se prepararon en el rango de pH 3.5-6.0. Este rango de pH ha sido usado con electrodos indicadores en la valoración potenciométrica de iones de plomo con EDTA para determinar el contenido en plomo en disolución estándar y muestras. Los resultados obtenidos fueron comparados con los que proporcionó el uso de un electrodo selectivo Pb (II) comercial, concluyendo que el electrodo selectivo a Pb (II), que se propuso, puede ser también construido para fines comerciales.

Ardakani y colaboradores en 2005 ^[3], desarrollaron un electrodo revestido con la base de "Schiff" como soporte neutro de iones en el alambre del electrodo selectivo para la detección de Pb (II) en disolución acuosa, el cual exhibió una respuesta lineal con una pendiente nersteniana de 29.1 y 28.9 mV, dentro de los rangos de concentración de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los electrodos fueron adecuados para su uso en disoluciones acuosas en un amplio rango de pH, de 4.0-8.2 .

Agata y colaboradores en 2009 ^[2], desarrollaron una membrana de poli (n-butil acrilato) para un electrodo selectivo de iones plomo (II), con la introducción de 5% (p/p) de hidroxietil metacrilato en la porción de n-butil acrilato, dando lugar a una mejora significativa de los parámetros analíticos de sensor, obteniendo respuestas lineales con pendiente Nernstiana de 26.2 ± 0.3 mV/dec ($r^2 = 0.999$) para el plomo (II) en actividades que van desde 2×10^6 a 2×10^{-1} $\mu\text{g L}^{-1}$.

Las ventajas que presentan los electrodos selectivos de iones son: Respuesta rápida, bajos límites de detección, así para plomo límites de 2×10^{-1} $\mu\text{g L}^{-1}$ y para sodio de 2×10^{-2} mg L^{-1} , ensayos no destructivos, posibilidad de diseños adaptables, no importa la turbidez ni color de la muestra, mediciones “in situ” en tiempo real y repetibilidad de las mediciones.

Las desventajas que se pueden presentar son la contaminación del electrodo, interferencias de otros iones en disolución como son para el caso del electrodo de sodio litio, plata, potasio e hidrogeno, entre otros, mientras que para el plomo no presenta interferentes, pero hay iones que pueden dañar la membrana del electrodo como es el caso del cobre mercurio y plata, pero en especial los iones férrico y cadmio cuando se encuentran en concentraciones mayores que el plomo (II). Se pueden minimizar los efectos del ion férrico al incrementar el pH de la matriz con hidróxido de sodio ^[11].

Capítulo 2

2. MATERIALES, REACTIVOS Y MÉTODOS

2.1. METODOLOGÍA GENERAL.

La metodología general utilizada para realizar este trabajo consta de diferentes actividades, las cuales se describen a continuación y se resumen en la Figura 7.

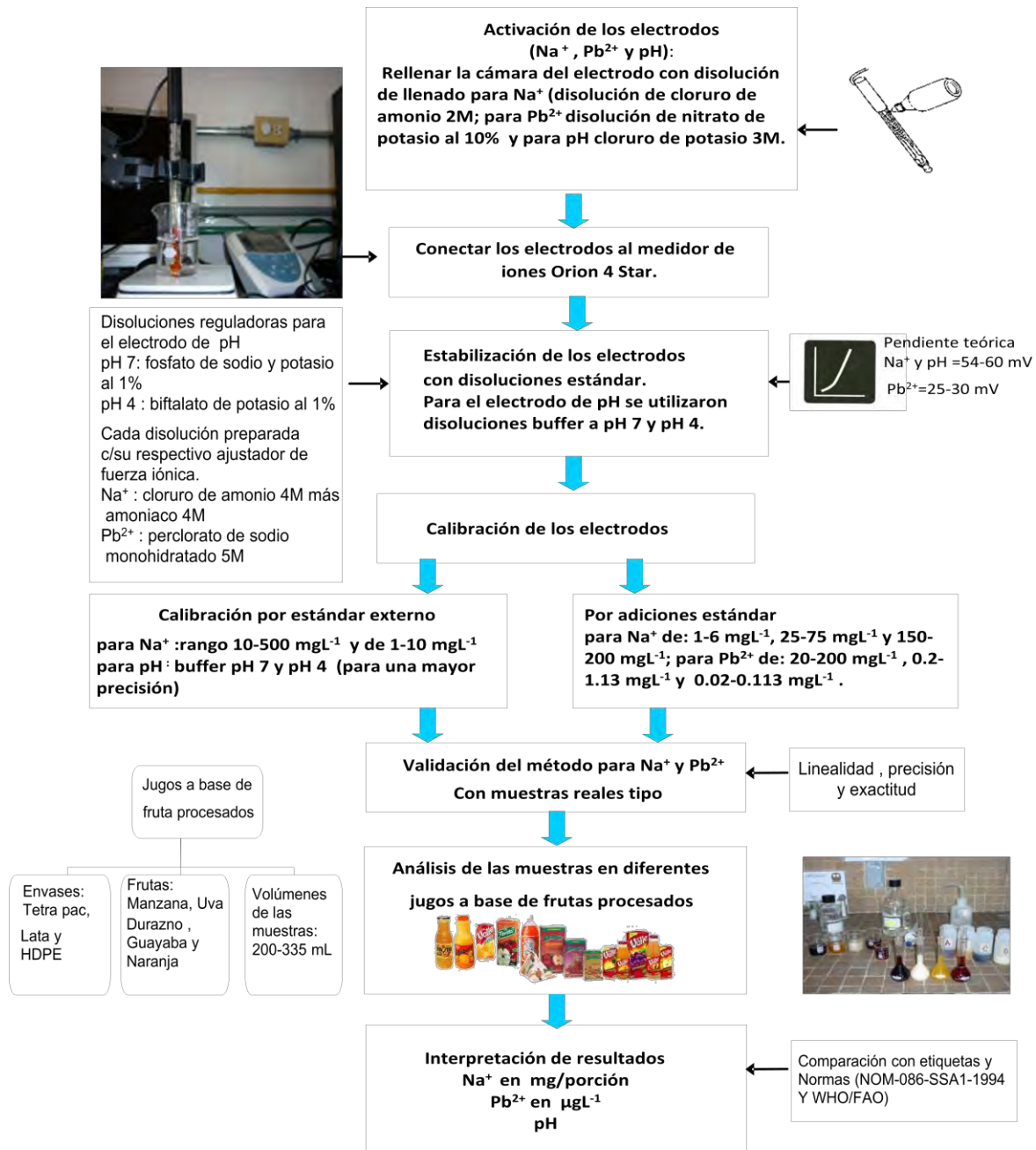


Figura 7. Metodología utilizada para la determinación de iones sodio y plomo en jugos procesados a base de fruta para niños

Estabilización de los electrodos. Los electrodos se desempacan y se llenan con sus respectivas disoluciones de llenado para posteriormente dejarlos reposar durante 2 a 48 horas.

Conectar los electrodos al medidor de iones. Se conectan los electrodos al medidor de iones para detectar la respuesta del electrodo.

Activación de los electrodos con disoluciones estándar. Se preparan las disoluciones estándar respectivas para cada electrodo selectivo de iones, se registra la lectura de estas disoluciones en milivolts (mV) para realizar las gráficas correspondientes de logaritmo (Log) de la concentración en mg L^{-1} contra el potencial medido en mV. Se determina la pendiente de cada electrodo, ya que para iones como el sodio la pendiente debe ser de 54-60 mV y para iones divalentes como el plomo debe ser de 25-30 mV.

Calibración de los electrodos. Cuando ya se tiene la pendiente deseada para cada electrodo, se efectúa la calibración de los electrodos, dependiendo de la concentración de la muestra problema a medir. En este trabajo se calibró por el método de estándar externo y adiciones estándar para sodio, para pH solo se utilizó el método de estándar externo y para plomo por adiciones estándar solamente (ver rangos en la Figura 7).

Validación del sistema con disoluciones estándar. Una vez calibrados los electrodos, se realiza la validación del sistema por los métodos de estándar externo y adiciones estándar a diferentes concentraciones. Esto con el fin de determinar la linealidad y precisión.

Validación del método con muestras reales tipo. Ya validado el sistema, se procede a la validación del método con muestras reales, mediante los métodos de estándar externo y adiciones estándar. Esto con el fin de determinar linealidad y precisión. La exactitud se determinó con el recobro obtenido de muestras fortificadas.

Análisis de las muestras comerciales en diferentes tipos de jugos procesados. Para la selección de muestras reales comerciales se realizó un estudio de mercado, y así solo analizar las más consumidas por los niños y bebés, posteriormente se seleccionaron 3 lotes diferentes de la misma marca y sabor, analizando su etiqueta para hacer una clasificación en cuanto al sodio reportado, con muestras que se

denominan 0% sodio. Las muestras se analizaron con el método de adiciones estándar debido a que son matrices complejas, con pulpa y turbidez en su mayoría.

Interpretación de resultados. Después del análisis de las muestras comerciales, se evaluó el control de calidad de los productos, comparando las concentraciones obtenidas por porción, una porción es referida por la NOM-086-SSA1-1994 como 240 mL para este tipo de muestras.

2.1.1 MATERIALES.

Reactivos.

Disoluciones de llenado para manejo de los electrodos.

Las disoluciones de llenado para las cámaras de los electrodos se adquirieron en Thermo Orion (Beverly USA) y su composición se describe a continuación:

Para el electrodo combinado de pH, disolución de cloruro de potasio (Orion 810007, KCl 3M); para el electrodo de sodio, disolución de cloruro de amonio (Orion 900010, NH₄Cl 2 M) y para el electrodo de plomo; disolución de nitrato de potasio (Orion 900062, KNO₃ al 10%).

Los ajustadores de fuerza iónica para el electrodo de ion selectivo sodio fue disolución de cloruro de amonio más amoníaco (Orion 841111, NH₄Cl 4 M y NH₄OH 4 M) y para el electrodo de plomo con concentraciones mayores a 1 mg L⁻¹ (“altos niveles”), disolución de perclorato de sodio monohidratado (NaClO₄·H₂O 5 M), mientras que para concentraciones menores a 1 mg L⁻¹ (“bajos niveles”) se utilizó la disolución de perclorato de sodio (NaClO₄·H₂O 1 M) grado reactivo (Sigma-Aldrich, USA).

Las disoluciones reguladoras para la calibración del electrodo combinado de pH se adquirieron en Thermo Orion (Beverly USA) y son las siguientes: para pH 7, disolución amortiguadora de fosfato de sodio y potasio (Orion 910107, KH₂PO₄/NaHPO₄ al 1%) y para pH 4, biftalato de potasio (Orion 910104, C₈H₅O₄K al 1%).

Las disoluciones de almacenamiento de los electrodos son:

Para el electrodo combinado de pH disolución de cloruro de sodio (Orion 910001, NaCl 3 M), para el electrodo de sodio; disolución de cloruro de sodio más disolución de

amoníaco y disolución de cloruro de amonio (Orion 841101, NaCl 5 M, NH₄OH 0.08 M y NH₄Cl 0.08 M) y agua desionizada para el electrodo de plomo (II).

Disolución de reacondicionamiento del electrodo ion sodio, disolución de fluoruro de amonio (Orion 841113, 0.1 M NH₄HF₂).

Disolución de enjuague para el electrodo de sodio: 10 mL de disolución de ajustador de fuerza iónica en 1 L de agua desionizada.

Disolución de metanol-formaldehído para el electrodo de selectivo de ion plomo: 1 L de metanol más tres gotas de formaldehído.

Disoluciones estándar para el electrodo selectivo de ion sodio cloruro de sodio 99% de pureza (NaCl) 1000 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ y 10 mg L⁻¹; para el electrodo ion selectivo de plomo perclorato de plomo hexahidratado 98% de pureza (Pb(ClO₄)₂·6H₂O) de 1000 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ y 1 mg L⁻¹.

Sales.

Perclorato de sodio monohidratada, grado R. (Sigma-Aldrich, USA, NaClO₄·H₂O).

Cloruro de sodio de 99 % de pureza (Sigma-Aldrich, USA, NaCl).

Perclorato de plomo hexahidratado de 98% de pureza (Sigma-Aldrich, USA, Pb(ClO₄)₂·6H₂O).

Cloruro de amonio, grado R. (J.T. Baker, USA, NH₄Cl).

Disolventes.

Agua desionizada.

Metanol J.T. Baker USA.

Formaldehído J.T. Baker USA.

Amoniaco Analytyka, N.L. México.

Equipo

Medidor de iones “Star Navigator 21” como “*Software*” de control.

Electrodo combinado para pH Orion 4-Star (Orion 84-02).

Electrodo combinado para sodio Orion 4-Star (Orion 86-11).

Electrodo combinado para plomo (II) (Orion 96-82).

Parrilla eléctrica con agitación (Barnstead/Thermolyne USA).

Micropipetas Eppendorf (Ontario Canadá) 10- 1000 µL.

Barra magnética.

Desionizador de agua Millipore, modelo Simplicity UV (Francia).

Centrifuga Sigma3-16PK, (Sigma-Aldrich, USA).

Material de vidrio.

2.1.2. MUESTRAS.

Las muestras en las que se determinó el pH y la concentración de los iones sodio y plomo, fueron bebidas a base de fruta, elaboradas especialmente para niños y se obtuvieron de supermercados de la Ciudad de México en general. La selección de estas muestras se realizó en base a un previo sondeo en diferentes tiendas y supermercados para conocer cuáles son los productos más populares y de mayor consumo. Se analizaron varios productos de diferente marca, lote y presentación. Se consideraron diferentes tipos de frutas (las más gustadas por la población infantil) y diferentes empaques, incluyendo la presentación de lata donde hay mayor probabilidad de encontrar plomo. La Norma Oficial Mexicana NOM-130-SSA1-1995, establece que los alimentos ácidos y poco ácidos-acidificados, fermentados, encurtidos, alimentos elaborados a base de frutas (como jugos, néctares, mermeladas, jaleas, ates, etcétera) y frutas envasadas en recipientes de cierre hermético y sometidas a tratamiento térmico, deben contar con recubrimientos adecuados para las latas, como son algunas de las siguientes sustancias: Oleorresinas, oleorresinas con pigmento de óxido de zinc en suspensión, bases oleorresinosas con capa vinílica superior, resinas epóxicas o pasta de aluminio entre otras^[21].

2.1.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS POR TOMA DIRECTA.

Para analizar las muestras por toma directa del envase se utilizaron alícuotas de diferentes volúmenes de las mismas según el ión; así, para el ion sodio se agregó 2.5 mL de la disolución de ajustador de fuerza iónica a un matraz volumétrico y se aforó a 25 mL con la muestra, y para el ion plomo, se manejó un volumen casi diez veces menor de muestra, agregando 2.5 mL de muestra y 0.1 mL de la disolución de ajustador de fuerza iónica para “bajos niveles”, posteriormente se aforó hasta completar 5 mL con la disolución de metanol-formaldehído (1 L : 3 gotas) ^[11].

Para medir plomo en este tipo de muestras que son ácidas, se realizó un ajuste previo de pH, debido a que la interferencia del ion hidronio se hace muy marcada a pH menor a 7. Para seleccionar el pH óptimo para la medición, se evaluó la respuesta del electrodo a pH 7, 8 y 9 (ver anexo 2), primero en disoluciones estándar y posteriormente en las muestras. También para la determinación de plomo en néctares se realizó una centrifugación previa del producto a 4000 rpm durante 20 minutos, para evitar que la adición de metanol favoreciera a la formación de un gel muy espeso e insoluble. El centrifugado se preparó de la misma forma descrita antes para plomo a bajas concentraciones. Finalmente, para la medición de pH, se tomó una alícuota de muestra de 20 mL para ser analizada.

Tabla 2.1.3. Características de las muestras utilizadas para la determinación selectiva de iones sodio y plomo

Muestra	Fruta	Presentación	Volumen (mL)	Tipo de bebida	sodio reportado en etiqueta (mg/porción)	sodio reportado en etiqueta (mg L ⁻¹)
A	uva	HDPE	200	Bebida refrescante	69	288
B	naranja	tetra pak	200	Jugo	36	152
C	durazno	tetra pak	200	Néctar	48	200
D	guayaba	tetra pak	200	Bebida refrescante	29	120
E	mango	tetra pak	200	Bebida refrescante	19	80
F	durazno	lata	335	Néctar	47	196
G	pera	lata	335	Néctar	0	0
H	mango	lata	335	Néctar	41	172
I	uva	tetra pak	200	Jugo	38	160
J	guayaba	tetra pak	200	Néctar	48	200
K	manzana	tetra pak	200	Jugo	48	200
L	tamarindo	tetra pak	200	Néctar	48	200
M	manzana	tetra pak	200	Bebida refrescante	48	200
N	durazno	tetra pak	200	Bebida refrescante	24	100
O	manzana	HDPE	250	Bebida refrescante	34	140
P	mezcla	tetra pak	200	Jugo	30	124
Q	mango	tetra pak	200	Néctar	0	0
R	pera	vidrio	118	Jugo	61	256
S	manzana	vidrio	118	Jugo	61	256
T	naranja	cartón	250	Jugo	3	12
U	uva	PETE	330	Bebida refrescante	31	128
V	cítricos	HDPE	250	Bebida refrescante	52	216
W	limón	HDPE	250	Bebida refrescante	34	140
X	piña	tetra pak	200	Jugo	48	200
Y	guayaba	lata	200	Néctar	46	192
Z	piña	lata	335	Jugo	51	212
A´	mango	lata	335	Néctar	47	196
B´	piña	lata	335	Jugo	0	0
C´	mango	lata	335	Néctar	36	148
D´	durazno	lata	335	Néctar	36	148
E´	manzana	lata	335	Néctar	36	148
F´	manzana	lata	335	Néctar	0	0
G´	mango	lata	335	Néctar	0	0
H´	durazno	lata	335	Néctar	0	0
I´	uva	tetra pak	330	Bebida refrescante	12	52
J´	mezcla	tetra pak	200	Jugo	48	200
K´	mezcla	tetra pak	200	Jugo	0	0
L´	mezcla	tetra pak	200	Jugo	0	0
M´	naranja	tetra pak	200	Jugo	35	144
N´	naranja	tetra pak	200	Jugo	20	84
O´	uva	tetra pak	200	Jugo	35	144
P´	naranja	tetra pak	250	Jugo	0	0
Q´	guayaba	lata	335	Néctar	36	148
R´	guayaba	lata	335	Néctar	0	0

HDPE: Envase de polietileno de alta densidad

PETE: Envase de tereftalato de polietileno

mg/porción: mg/ 240 mL

2.2. ESTABILIZACION DE LOS ELECTRODOS.

2.2.1. Electrodo de selectivo de ion sodio.

La cámara del electrodo de sodio se llenó con la disolución de llenado Orion 900010 para mediciones a altas concentraciones (mayores a 0.2 mg L^{-1}), considerando que las muestras se encontraban en un rango de $37\text{-}230 \text{ mg L}^{-1}$, de acuerdo a lo que se leyó en sus etiquetas, sin considerar a las muestras que declaraban 0 sodio. Posteriormente, se dejó estabilizar el electrodo sumergiéndolo en la disolución de almacenamiento Orion 841101 durante tres días. Para la activación del electrodo, éste se sumergió en las disoluciones estándar de 10, 100 y 1000 mg L^{-1} (ver anexo 1 para su preparación), registrando las medidas en milivolts, hasta que esta fueran estables, mostrando en la gráfica de calibración la pendiente esperada del ion en cuestión en una medición constante y lineal. Para sodio la pendiente óptima esperada fue de $54\text{-}60 \text{ mV}$. Se obtuvo la gráfica de respuesta de milivolts en función del logaritmo de la concentración correspondiente. Esperando una pendiente de aproximadamente $54\text{-}60 \text{ mV}$ y con un mínimo de $r^2 > 0.9800$, esto para seguir el criterio de la guía de validación de métodos analíticos^[8, 16].

2.2.2. Electrodo selectivo de pH.

La cámara del electrodo de calomel combinado para pH se llenó con la disolución de llenado (Orion 810007), manteniéndose sumergido en su disolución de almacenamiento (Orion 910001) durante 30 a 60 minutos para su estabilización. Considerando que las muestras se encontraban en un rango de pH de 3 a 5, se realizó la activación con las disoluciones reguladoras de pH 7 y pH 4, registrando las medidas en milivolts, hasta que estas fueran estables, mostrando en la gráfica de calibración la pendiente esperada del ion H^+ en una medición constante y lineal. Para sodio la pendiente óptima esperada fue de $54\text{-}60 \text{ mV}$.

Para activar el electrodo se sumergió en las disoluciones reguladoras de pH hasta tener una lectura estable. Se obtuvo la gráfica de respuesta de mV en función del pH. Esperando una pendiente de aprox. -54 a -60 mV y con un coeficiente de correlación

mínimo de $r^2 > 0.9800$, esto para seguir el criterio de la guía de validación de métodos analíticos [8, 16].

2.2.3. Electrodo de selectivo de ion plomo.

La cámara del electrodo de plomo se llenó con la disolución de llenado (Orion 900062), y se mantuvo sumergido en agua desionizada, se dejó durante dos días para su estabilización. Para la activación del electrodo primero se sumergió en un blanco constituido por 25 mL de agua más 1 mL de la disolución ajustadora de fuerza iónica para altas concentraciones y posteriormente se aforo a 50 mL de la disolución de metanol-formaldehído (proporción de 50:50). Después a esta disolución blanco de plomo, se le adicionaron volúmenes de 0.5, 2.5 y 2.5 mL de la disolución de 1000 mg L^{-1} , obteniéndose la medida en mV después de cada adición. Así se ajustó una recta y se realizó el mismo procedimiento hasta que la pendiente se encontrara dentro del rango de 25-30 mV, esperada para iones divalentes, esto durante diferentes días, hasta tener la gráfica lineal y con buena reproducibilidad.

2.3. VALIDACIÓN DE LA MEDICIÓN SELECTIVA DE SODIO.

2.3.1. Evaluación de la linealidad y precisión por el método de estándar externo.

Para evaluar la linealidad del sistema por el método de estándar externo se midieron por un lado las disoluciones de estándar del sodio de 10, 50, 100, 250, y 500 mg L^{-1} ; y por otro las de 1, 5 y 10 mg L^{-1} (este segundo rango de concentración se realizó para considerar las mediciones de algunas muestras que reportan 0% sodio), por triplicado durante tres días diferentes. Para ambas gráficas se esperó hasta obtener una pendiente aproximadamente de 57 mV y un r^2 mayor o igual a 0.9800 según el criterio de la guía de validación de métodos analíticos [8,16]. El ajuste de una recta a estos datos por medio de una regresión lineal se efectuó para calcular el coeficiente de correlación r^2 y el coeficiente de variación en los parámetros de la recta. Para evaluar la precisión del sistema, se calcularon los coeficientes de variación en las concentraciones con la ecuación de la recta correspondiente a altas concentraciones para las disoluciones de

50 y 150 mg L⁻¹; así como la de 1 mg L⁻¹ para la gráfica de bajas concentraciones. Posteriormente, se analizaron tres muestras reales de concentración reportada en etiqueta de 0, 70 y 145 mg L⁻¹ de sodio para evaluar la precisión del método por el método de estándar externo, también por triplicado durante tres días con la ecuación de la recta y las lecturas de las muestras correspondientes para determinar las concentraciones de los iones sodio de estas y compararlas con lo que reporta la etiqueta. Se obtuvieron los coeficientes de variación de las determinaciones.

2.3.2. Linealidad y precisión del sistema por el método adiciones estándar.

Para evaluar la linealidad del sistema por el método de cuantificación por adiciones estándar se partió de disoluciones preparadas equivalentes en concentración a las muestras más comunes; esto es de 25 y 150 mg L⁻¹, a las que también se les agregó la cantidad necesaria del ajustador de fuerza iónica para iones sodio. Posteriormente, se les realizaron cinco adiciones con incrementos de 10 mg L⁻¹ utilizando la disolución estándar de 1000 mg L⁻¹, por triplicado en tres diferentes días.

Al igual que en la sección anterior, también se realizó una gráfica a bajas concentraciones partiendo de la disolución de 1 mg L⁻¹, realizando adiciones con incremento de 1 mg L⁻¹ hasta llegar a una concentración de 6 mg L⁻¹, a partir de una disolución estándar de 100 mg L⁻¹. Se evaluó por triplicado en tres días diferentes, para obtener la linealidad del sistema y coeficientes de variación de los parámetros de las rectas. Posteriormente, se realizó con muestras reales, la evaluación de la linealidad y precisión del método, utilizando los mismos incrementos a altas concentraciones o a bajas (para las bebidas con 0% sodio). Se trabajaron con las muestras que reportaron 0, 70 y 145 mg L⁻¹ de sodio reportado en las etiquetas. La misma gráfica de calibración se realizó por triplicado en diferentes días. En todos los casos se ajustaron las ecuaciones de la rectas para obtener el coeficiente de correlación r^2 y el CV en los parámetros de las gráficas (pendiente y ordenada al origen). Se realizó la determinación del sodio por triplicado en cada una de las muestras para evaluar la precisión del método con el coeficiente de variación.

2.4. DETERMINACIÓN DE pH.

Se realizó la medición de las disoluciones reguladoras de pH 7 y pH 4, por triplicado en tres diferentes días, para mediciones más precisas a la misma temperatura de las muestras, hasta una lectura estable, esto según el manual del electrodo ^[13].

2.5. DETERMINACIÓN SELECTIVA DE PLOMO.

2.5.1. Linealidad y precisión del sistema por el método de adiciones estándar a bajas concentraciones.

La evaluación de la linealidad y precisión por adiciones estándar es obligatoria para el análisis del plomo a muy bajas concentraciones, ya que así es como se encuentra en las muestras reales. Entonces, para conocer la linealidad del sistema se partió de una disolución “*blanco*” preparada con 25 mL de agua desionizada, 24 mL de la disolución de metanol-formaldehído (3 gotas de formaldehído por L de metanol) y 1 mL de la disolución ajustadora de fuerza iónica para bajas concentraciones (Anexo 1). A este “*blanco*” sin plomo se le adicionaron gradualmente incrementos de diferentes volúmenes con la disolución estándar de plomo de 10 mg L⁻¹ de acuerdo a lo que se indica en la tabla 2.5.1, la concentración final de las diluciones no se ve afectada por la mezcla de metanol-formaldehído, por lo cual no se toma en cuenta en el volumen final de la disolución, ya que solo actúa para disminuir la solubilidad y retardar la oxidación de la membrana sensible del electrodo ^[11], es decir, el volumen final de la disolución es de 25 mL, solo tomando en cuenta el volumen del agua desionizada según el manual del electrodo ^[11]; esto se realizó por triplicado en diferentes días, para evaluar precisión en la recta y sus parámetros:

Tabla 2.5.1. Adición de volúmenes y concentraciones de plomo para evaluar la linealidad a bajas concentraciones ^[35]

mL adicionados del estándar de 10 mg L ⁻¹	[mg L ⁻¹]	[µg L ⁻¹]
0.5	0.2	200
0.5	0.38	380
1.0	0.77	770
1.0	1.13	1130

Se ajustó una recta a estos datos y se obtuvo el r^2 y CV en los parámetros de la recta. Sin embargo, dado que la norma impuesta por la FAO en este tipo de bebidas para el plomo es de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [39], se planeó preparar otra gráfica con un rango de plomo, 10 veces menor a la Tabla 2.5.1 del manual del electrodo de plomo, es decir de 20 a $113 \mu\text{g L}^{-1}$, conocida como a “bajos niveles”, mediante la adición de los mismos volúmenes indicados en la Tabla 2.5.1 pero con una disolución estándar de 1 mg L^{-1} ; esto se realizó por triplicado en diferentes días y se observa en la Tabla 2.5.1.1.:

Tabla 2.5.1.1. Adición de volúmenes y concentraciones para evaluar la linealidad a bajas concentraciones de ion plomo.

mL adicionados del estándar de 1 mg L^{-1}	$[\text{mg L}^{-1}]$	$[\mu\text{g L}^{-1}]$
0.5	0.02	20
0.5	0.038	38
1.0	0.077	77
1.0	0.113	113

Cabe destacar que antes de realizar esta gráfica se tuvo que hacer un ajuste en el pH, ya que con muestras de concentraciones tan bajas, el electrodo sólo toma lecturas que se relacionen con concentración a $\text{pH} \geq 7$, debido a que a pH ácido la interferencia del ion H^+ se hace importante. Entonces, se realizó un estudio a pH 7, 8 y 9, para establecer el pH óptimo de trabajo para este tipo de muestras, los resultados de este estudio realizado a diferentes pH se muestra en el Anexo 2.

Realizando la calibración al pH óptimo, se ajustó una recta promedio de regresión lineal a las lecturas de mV en función del logaritmo de la concentración adicionada, para obtener el coeficiente de correlación y los valores de coeficiente de variación de la ordenada, el origen y la pendiente.

Para la evaluación de la precisión del sistema y del método a bajas concentraciones se preparó una disolución de plomo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y se midió por triplicado en tres diferentes días, esto también se realizó en una muestra real preparándose de la misma manera, es decir, 25 mL de la muestra, con 24 mL de la disolución de metanol-formaldehído y 1.0 mL del ajustador de fuerza iónica para bajas concentraciones. En las muestras se tuvo que realizar un ajuste en el pH con una disolución de hidróxido de sodio (2 M) más concentrado, que la que se usó para las disoluciones estándar (0.1 M) para evitar incrementar mucho la dilución de la muestra, puesto a que contienen sales como ácido cítrico, vitamina C, etcétera, en concentración variada que amortiguan el pH en valores

cercanos de 3. Se obtuvieron lecturas de las muestras por triplicado en tres diferentes días, la ecuación de la recta estándar promedio se utilizó para obtener las concentraciones tanto de la muestra real, como de la disolución de plomo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Este modo de análisis es recomendado por el manual del electrodo ^[11].

2.5.2. Preparación de muestras reales por centrifugación para la determinación de plomo.

La evaluación de la linealidad y precisión por adiciones estándar fue obligatoria para el análisis del plomo a bajas concentraciones, ya que en las muestras comerciales se encuentra a concentraciones de $\mu\text{g L}^{-1}$. Tal y como se menciona en el apartado 2.5.1, se cuantificó el ion plomo considerando que se encontraría a concentraciones menores a 0.2 mg L^{-1} , por lo que se utilizó el método conocido como a “bajos niveles” ya mencionado, que consiste en extrapolar la lectura de la muestra en una gráfica de calibración por adiciones estándar.

Se efectuó la preparación de muestras por centrifugación para el caso de los néctares, ya que se observó que si se tomaba la muestra directamente del envase se formaba un gel muy espeso e insoluble al agregarle la disolución de metanol-formaldehído, necesaria para el análisis del ion plomo.

Entonces una centrifugación a 4000 rpm durante 20 minutos precipitó en el sedimento la pulpa del néctar, lo cual permitió la medición del plomo sin la formación del gel.

Para conocer el porcentaje de recuperación del plomo después de este procedimiento, se tomó una muestra real y se fortificó a una concentración de plomo de 5 mg L^{-1} , midiéndose la concentración del plomo en el jugo sin centrifugar y posteriormente en el jugo centrifugado. También se fortificaron otra dos alícuotas de la misma muestra, para preparar una gráfica con un rango de a 1 y 10 mg L^{-1} plomo con adiciones del estándar de 100 mg L^{-1} de la disolución de plomo, y volúmenes que se muestran en la Tabla 2.5.2; esto se realizó por triplicado en diferentes días:

Tabla 2.5.2. Muestras preparadas por centrifugación y adición de volúmenes y concentraciones para evaluar la linealidad de plomo en una gráfica de 1-10 mg L⁻¹

mL adicionados del estándar de 100 mg L ⁻¹	[mg L ⁻¹]
0.25	1
1.25	5
2.5	10

2.6. METODOS DE CUANTIFICACION DE SODIO.

Para cuantificar sodio en las muestras se utilizó el método de adiciones estándar con el fin de minimizar los efectos de la matriz, ya que se trata de muestras reales.

Para determinar la precisión del método por adiciones estándar para sodio, se realizaron tres replicas y se usó la ecuación siguiente.

$$C_{muestra} = \left[\frac{p}{(1+p)10^{\Delta E/S}} \right]^{-1} \cdot C_{estandar}$$

Donde:

$C_{muestra}$ = concentración de la muestra

$C_{estandar}$ = concentración del estándar

ΔE = cambio del potencial en mV

S = pendiente del electrodo o pendiente de la gráfica promedio

$$p = \frac{\text{volumen estándar}}{\text{volumen muestra}}$$

Así, para muestras con concentraciones de sodio menores a 5 mg/porción se realizaron adiciones de diferentes volúmenes con la disolución estándar de 100 mg L⁻¹, mientras que para concentraciones mayores a 5 mg/porción se realizaron adiciones con la disolución estándar de 1000 mg L⁻¹, tal y como se muestra en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Volúmenes de las adiciones estándar agregadas en la cuantificación de sodio.

Concentraciones < 5mg/porción		Concentraciones > 5mg/porción	
Adición estándar mg L ⁻¹	mL agregados de la disolución estándar de 100 mg L ⁻¹	Adición estándar mg L ⁻¹	mL agregados de la disolución estándar de 1000 mg L ⁻¹
1	0.25	10	0.25
2	0.50	20	0.50
3	0.75	30	0.75
4	1.00	40	1.00
5	1.25	50	1.25

Capítulo 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. ESTABILIZACIÓN Y ACTIVACIÓN DE ELECTRODOS

3.1.1. Electrodo de sodio

Activación del electrodo de sodio

Las mediciones promedio obtenidas durante los diferentes días para las disoluciones de sodio de 10, 100 y 1000 mg L⁻¹ proporcionaron los siguientes datos:

Tabla 3.1 Promedio de las mediciones para la activación del electrodo de sodio (rango de 10 a 1000 mg L⁻¹).

[mg L ⁻¹ de sodio]	Log[mg L ⁻¹]	E(mV)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
10	1	-146.93	0.76	0.51
100	2	-92.8	1.56	1.68
1000	3	-36.67	0.23	0.63

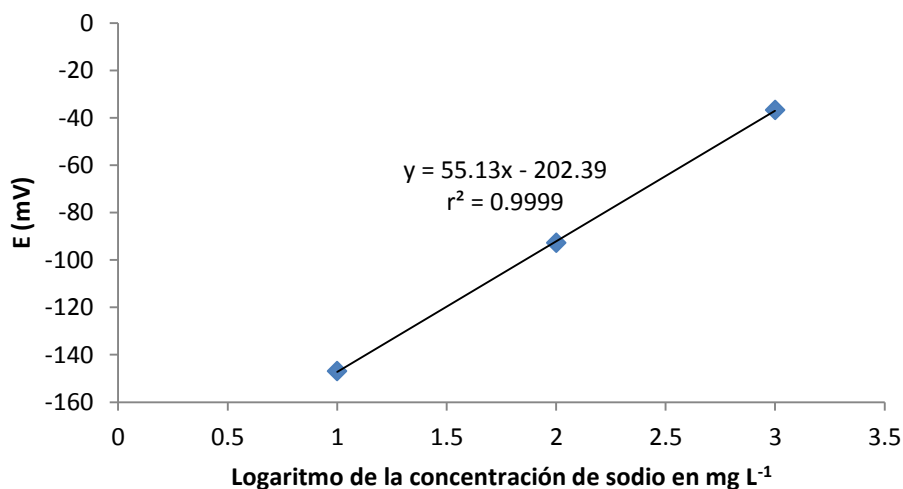


Figura 8. La gráfica promedio de estándares de sodio muestra buena linealidad y un buen coeficiente de correlación de 0.9999 en un rango de 10-1000 mg L⁻¹ de sodio

La gráfica estándar promedio de sodio de la Figura 8 muestra que a altas concentraciones de sodio hay una linealidad muy buena, ya que su r^2 es de 0.9999 y la pendiente del electrodo se encuentra dentro del rango establecido por la guía de validación de métodos analíticos^[8, 16].

Se determinó el valor promedio de la ordenada al origen, de la pendiente y del coeficiente de correlación. Igualmente se determinaron los intervalos de confianza y coeficientes de variación para estos parámetros, los cuales se observan en la Tabla 3.1.1:

Tabla 3.1.1. Resultados obtenidos de las pendientes, ordenadas y r^2 promedio con su desviación estándar y coeficiente de variación.

	pendiente	ordenada	r^2
	55.1	-201.8	1
	54.8	-201.3	1
	55.5	-204.07	0.9994
\bar{x}	55.13 ± 0.87	-202.39 ± 3.67	0.9998 ± 0.02
s	0.35	1.47	0.0003
CV	0.64	0.72	0.0346

NOTA: Los cálculos para la desviación estándar, coeficiente de variación y los límites de confianza se describen en el Anexo 3.

3.1.2. Electrodo de pH

Para determinar el pH de las muestras, se realizó la activación del electrodo de pH con el procedimiento de calibración con dos disoluciones amortiguadoras, debido a que este tipo de electrodos son más estables y se recomienda este procedimiento para obtener mediciones precisas ^[13]; las mediciones promedio obtenidas durante los diferentes días para las disoluciones amortiguadores de pH 7 y pH 4 proporcionaron los siguientes datos:

Tabla 3.1.2. Mediciones promedio para la activación del electrodo pH (rango de pH 7 y pH 4).

pH	E(mV)	Desviación estándar	Coeficiente de variación
7	174.8	0.67	0.45
4	-1.1	1.45	1.56

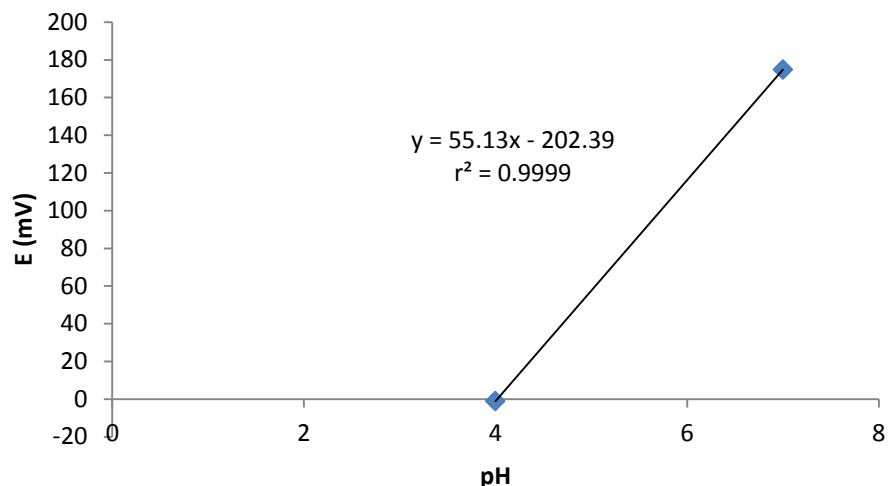


Figura 9. La gráfica promedio de disoluciones reguladoras de pH 7 y pH 4 nos muestra que la pendiente de la gráfica es equivalente al factor Nernst

La gráfica estándar promedio de pH de la Figura 9 muestra una linealidad muy buena, ya que su r^2 es igual a 0.9999 y la pendiente del electrodo se encuentra dentro del rango establecido por la guía de validación de métodos analíticos [8, 15, 16].

3.1.3. Electrodo de plomo

Activación del electrodo de plomo

Para activar el electrodo selectivo de plomo se realizaron mediciones por triplicado en tres diferentes días en un blanco de agua desionizada con la disolución de metanol-formaldehído en una proporción 50:50 más 1 mL de la disolución ajustadora de fuerza iónica para concentraciones mayores a 1 mg L^{-1} con la adición de 0.2, 2.5 y 2.5 mL de la disolución del estándar de plomo de 1000 mg L^{-1} , cuyos datos se observan en la Tabla 3.1.3:

Tabla 3.1.3. Mediciones promedio obtenidas durante 3 diferentes días para la activación del electrodo de plomo.

[mg L ⁻¹ de plomo]	Log[mg L ⁻¹]	E(mV) promedio	Coefficiente de variación
20	1.30103	-239.83	0.0002
100	2	-221.08	0.0035
200	2.30103	-213.7	0.0004

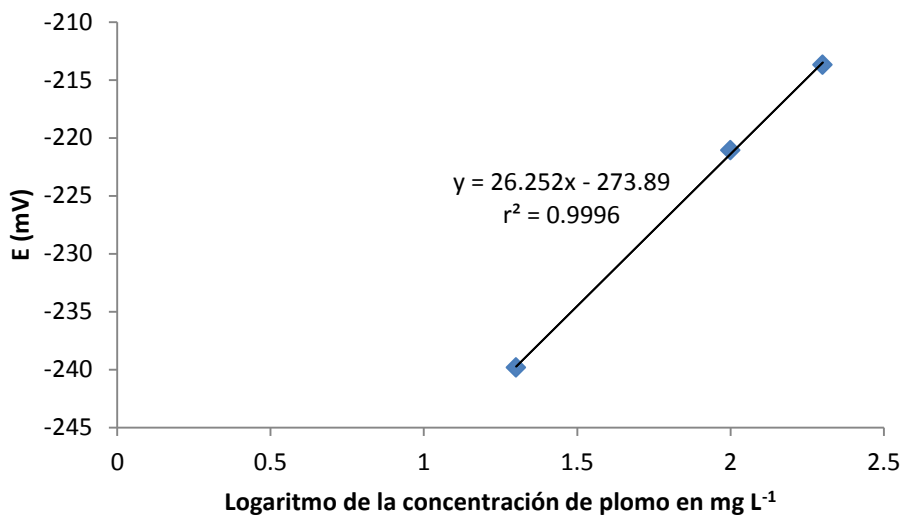


Figura 10. Gráfica promedio de las adiciones estándar en rango de 20-200 mg L⁻¹ de plomo

Se determinó el valor promedio de la ordenada al origen, de la pendiente y del coeficiente de correlación. Igualmente se determinaron los intervalos de confianza y coeficientes de variación para estos parámetros

La pendiente del electrodo, presentó una buena linealidad porque se tuvo un r^2 mayor a 0.996 y un coeficiente de variación menor a 2 para la pendiente del electrodo, cuyo valor cayó dentro del rango de 25-30 mV, según lo recomendado por el manual del electrodo de plomo^[11] y la literatura^[9, 30].

3.2. VALIDACIÓN DE LA MEDICIÓN SELECTIVA DE SODIO

3.2.1. Evaluación de la linealidad y precisión por estándar externo.

Disoluciones de sodio en altas concentraciones

Las mediciones promedio obtenidas durante tres diferentes días para las disoluciones de sodio de concentraciones 10, 50, 100, 250 y 500 mg L⁻¹ se observan en la Tabla 3.2.1:

Tabla 3.2.1. Mediciones promedio de disoluciones de sodio de concentraciones 10, 50, 100, 250 y 500 mg L⁻¹

[mg L ⁻¹ de sodio]	Log[mg L ⁻¹]	E(mV)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
10	1	-146.96	0.24	0.16
50	1.69897	-108.33	1.16	1.07
100	2	-92.13	0.70	0.77
250	2.39794001	-69.93	1.30	1.87
500	2.69897	-51.46	1.79	3.48

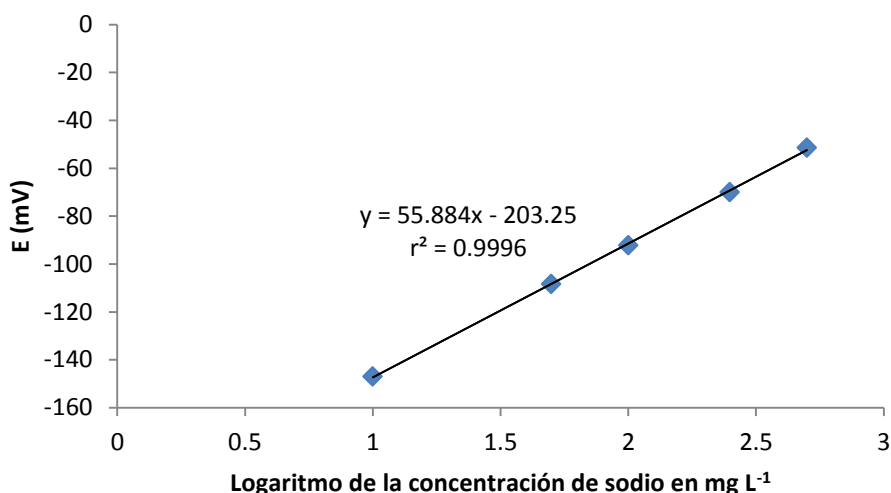


Figura 11. Gráfica promedio de disoluciones de estándares de sodio en rango de 10-500 mg L⁻¹.

La evaluación de la linealidad por estándar externo a concentraciones altas para el electrodo selectivo de ion sodio fue aprobada, ya que su r^2 de 0.9996. En cuanto a la precisión se tuvo un coeficiente de variación menor de 2; tanto para la pendiente como para el coeficiente de correlación, lo cual indicó que el método es preciso y lineal a concentraciones altas de sodio.

Disoluciones de sodio en bajas concentraciones.

Las mediciones obtenidas durante los diferentes días para las disoluciones de sodio de 1, 5 y 10 mg L⁻¹ proporcionaron los siguientes datos:

Tabla 3.2.1.1. Medición promedio de disoluciones de sodio a baja concentración.

[mg L ⁻¹]	Log[mg L ⁻¹]	E(mV) promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
1	0	-195.01	0.78	0.40
5	0.69897	-165.59	0.35	0.21
10	1	-149.12	1.25	0.84

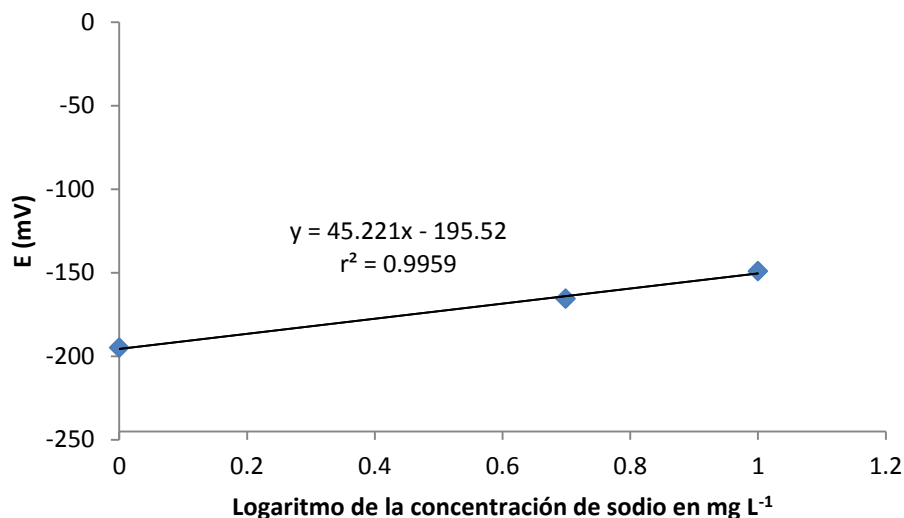


Figura 12. Gráfica promedio de disoluciones estándares de sodio, en un rango de 1-10 mg L⁻¹

Para los resultados obtenidos para estándar externo de concentraciones bajas de ion sodio, se observó que hubo un descenso en la pendiente del electrodo y se encontró por debajo del rango establecido de 54-60 mV. Esto se debe a que son concentraciones bajas y la respuesta es más débil, es decir, la pendiente aparente del electrodo disminuye, esto puede deberse a la absorción de los iones de sodio en las paredes de vasos y recipientes de las disoluciones, la contaminación del aire, de los reactivos o bien del agua destilada; también puede deberse a una respuesta de largo tiempo, e interferencias, que se convierten en un problema mayor a menor concentración de las disoluciones de sodio [12]. Aunado a esto, se obtuvo una respuesta lineal con un coeficiente de correlación igual a 0.9959, la pendiente presenta buena reproducibilidad, por lo que se puede efectuar las mediciones. Esta calibración sólo es útil para las muestras que reportan 0% sodio o hasta 10 mg L⁻¹. El sistema mostró buena linealidad, ya que se tuvo un r² mayor a 0.9800 a bajas concentraciones. Sin embargo, dado que la mayoría de las muestras reales reportan más de 25 mg L⁻¹ en la etiqueta, se utilizó la calibración a altas concentraciones por el método de adiciones estándar.

También se realizaron mediciones por el método de estándar externo en disoluciones patrón preparadas simulando las mismas concentraciones de las muestras que son de 1 mg L⁻¹ para las muestras que reportan 0 % sodio y de 25 y 150 mg L⁻¹ para las muestras que reportan un mayor contenido de sodio en su etiqueta; esto se realizó por

triplicado en tres diferentes días y se obtuvieron las concentraciones utilizando la ecuación de la recta de las gráficas promedio para altas y bajas concentraciones de sodio respectivamente. Los valores de las concentraciones se encuentran en la Tabla 3.2.1.2:

Tabla 3.2.1.2. Concentración de las disoluciones estándar de sodio medidas con el electrodo selectivo de iones sodio por el método de estándar externo

[mg L ⁻¹ de sodio conocido]	E(mV)	log [mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹ de sodio medido]	Coefficiente de variación
1	-194.76	0.1519	1	0.66
1	-193.4	0.1762	2	
1	-192.2	0.1977	2	
25	-127.3	1.3865	24	0.70
25	-127.5	1.3838	24	
25	-128.3	1.3804	24	
150	-80.8	2.1911	155	0.58
150	-81	2.1876	154	
150	-81.7	2.1750	150	

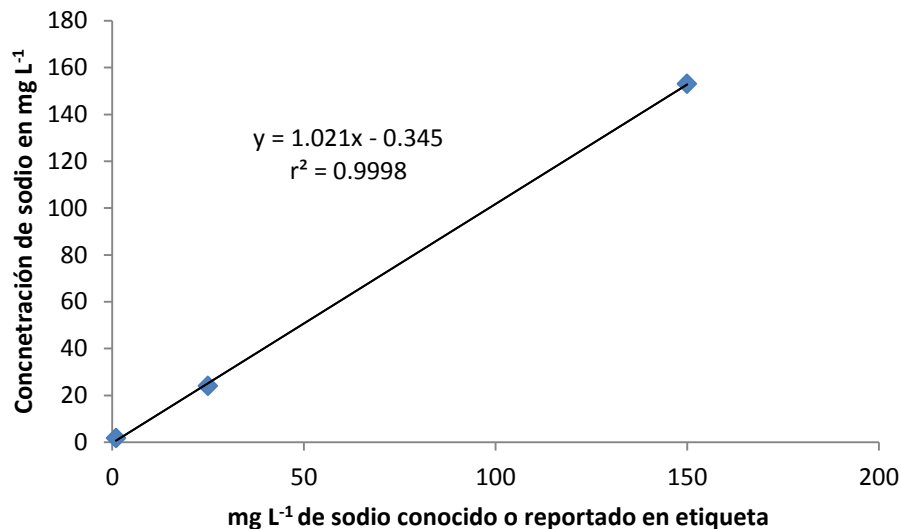


Figura 13. Gráfica que muestra la exactitud de las mediciones mediante la pendiente de la recta.

En la Figura 13 se puede observar que los resultados obtenidos para la medición de sodio por el método de estándar externo, se tiene gran precisión en cuanto a la determinación de sodio en las disoluciones patrón de 1, 25 y 150 mg L⁻¹, ya que se tiene un coeficiente de variación menor a 2, el cual se observa en la Tabla 3.2.1.2, y la pendiente de la gráfica nos muestra que la exactitud en las mediciones por el método

de estándar externo para las diferentes disoluciones estándar medidas en tres diferentes días, no muestran diferencia significativa, ya que la pendiente es igual a 1.021, según el criterio de la guía de validación de métodos analíticos se encuentra dentro de lo establecido [8, 16].

Con el fin de evaluar la precisión del método, esto también se realizó para las muestras reales para la validación del método analítico, en tres días diferentes y los datos se reportan en la Tabla 3.2.1.3.

Tabla 3.2.1.3. Concentraciones de muestras reales medidas mediante el método de estándar externo utilizando la ecuación de la recta promedio 10-500 mg L⁻¹

Muestra	Concentración promedio medido [mg/porción]	[mg/porción] en etiqueta	Coefficiente de variación
1	12	116	0.20
2	12	56	0.23
3	28	0	0.15

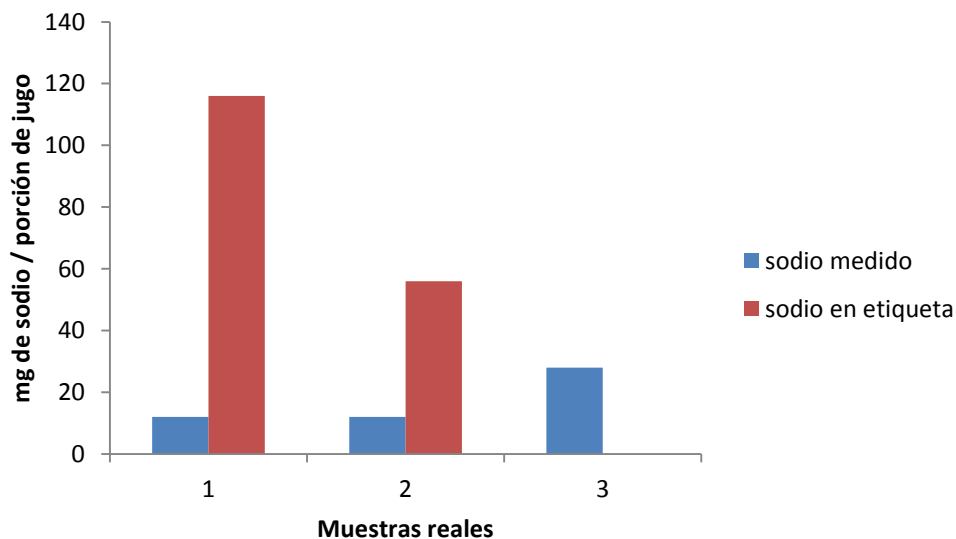


Figura 14. Determinación de sodio en muestras reales en comparación con el sodio reportado en la etiqueta.

Se tomaron muestras que reportaban en la etiqueta 0 mg L⁻¹, 70 mg L⁻¹ y 145 mg L⁻¹ o bien 0 mg/porción, 16 mg/porción y 35 mg/porción, para su cuantificación por triplicado por el método de estándar externo y así determinar la precisión del método para sodio. Las mediciones se realizaron por triplicado en tres diferentes días. El coeficiente de

variación muestra que se tiene buena precisión con el método de estándar externo para el ion sodio con muestras tipo reales, según el criterio de la guía de validación de métodos analíticos [8, 16]. Al realizar una comparación del ion sodio medido y del ion sodio reportado en la etiqueta que se muestra en la Figura 14, se puede observar que el ion sodio reportado en la etiqueta fue mayor al ion sodio medido en las muestras 1 y 2. En cuanto a la muestra 3 que reporta 0 % sodio en la etiqueta se puede observar que se tiene una cantidad mayor de ion sodio (28 mg/porción). La NOM 086-SSA1-1994 establece que para que una bebida o jugo sea considerado como 0 % sodio o bien 0 mg/porción, no debe de sobrepasar los 5 mg / porción.

3.2.2. Linealidad y precisión por el método de adiciones estándar

Adiciones de disoluciones estándar de sodio a altas concentraciones.

El promedio de las mediciones de adiciones estándar para sodio, con 5 incrementos de 10 mg L⁻¹ para la disolución estándar de 25 mg L⁻¹ de sodio se muestra en la Tabla 3.2.2:

Tabla 3.2.2. Mediciones promedio de sodio obtenidas durante 3 diferentes días a altas concentraciones.

mg L ⁻¹ de sodio	Log(mg L ⁻¹)	E(mV) promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
35	1.5440	-119	0.35	0.29
45	1.6532	-112.23	0.23	0.21
55	1.7403	-107.1	0.17	0.16
65	1.8129	-102.87	0.12	0.11
75	1.8750	-99.4	0	0

Se observa que los coeficientes de variación son inferiores a 0.3 %, por lo que se tiene precisión en cuanto a la medición del ión sodio por el método de adiciones estándar para la disolución de 25 mg L⁻¹, ya que se tuvo un CV menor a 0.3, según el criterio de la guía de validación de métodos analíticos se encuentra dentro de lo establecido [8, 16].

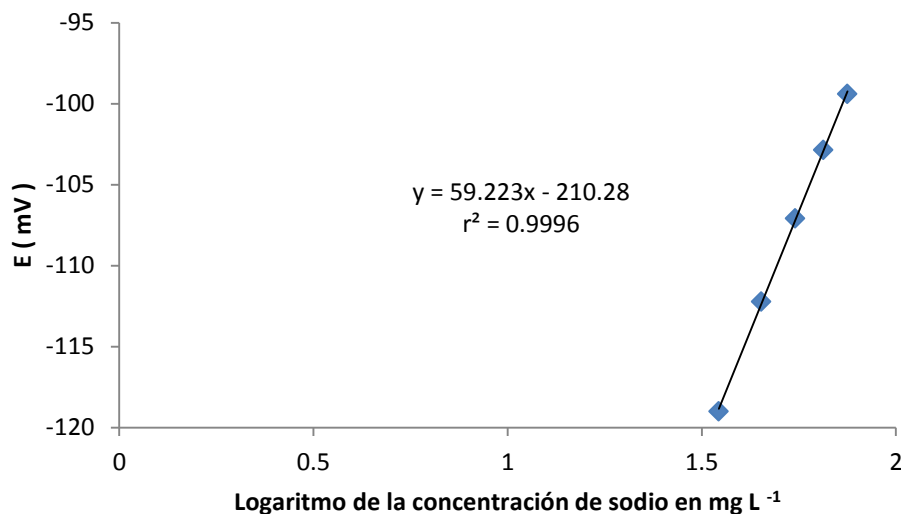


Figura 15. Gráfica de calibración promedio obtenida de adiciones estándar para una disolución de 25 mg L⁻¹ de sodio

El promedio de la ordenada al origen, de la pendiente y del coeficiente de correlación de la recta ajustada en tres diferentes días, además de los intervalos de confianza que se observan en la Figura 15 para adiciones estándar tuvo una buena linealidad, debido a que se tiene una $r^2 = 0.9995$ y un coeficiente de variación menor a 2 para la pendiente del electrodo, valor que se encuentra dentro del rango de 54-60 mV recomendado por el manual del electrodo de sodio [12] y la literatura [9, 30].

El promedio de las mediciones por el método de adiciones estándar con cinco incrementos de 10 mg L⁻¹ para la disolución de 150 mg L⁻¹ se muestra en la Tabla 3.2.2.1:

Tabla 3.2.2.1. Resultados promedio de las mediciones de sodio por el método de adiciones estándar, obtenidas durante diferentes días

[mg L ⁻¹ de sodio]	Log[mg L ⁻¹]	E(mV)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
160	2.2041	-84.8	0	0
170	2.2304	-83.11	0.02	0.02
180	2.2552	-81.63	0.06	0.07
190	2.2787	-80.1	0	0
200	2.3010	-78.8	0	0

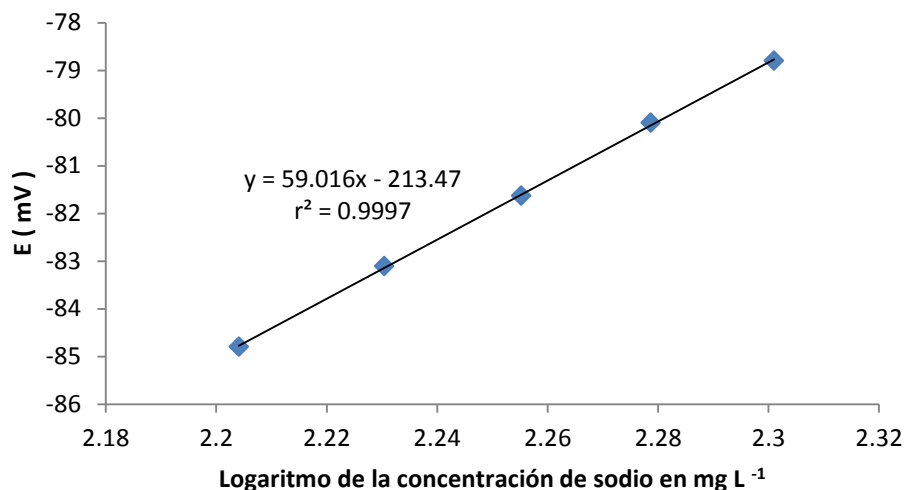


Figura 16. Gráfica promedio de calibración por adiciones estándar de una disolución de 150 mg L⁻¹ de sodio.

Para el método de adiciones estándar a altas concentraciones para el sodio, se observó que la pendiente del electrodo se encontró dentro los rangos establecidos de 54-60 mV para ambas gráficas, cada una partiendo de disoluciones de 25 y 150 mg L⁻¹, y para la linealidad y precisión del método se tuvo que su r^2 mayor a 0.9800 y su coeficiente de variación menor a 2, que es lo establecido por la guía de validación de métodos analíticos [8, 16].

Método de adiciones estándar de sodio a bajas concentraciones

El promedio de las mediciones de adiciones estándar con cinco incrementos de 1 mg L⁻¹ para la disolución estándar de 1 mg L⁻¹ se muestra en la Tabla 3.2.2.2:

Tabla 3.2.2.2. Mediciones promedio a bajas concentraciones de sodio obtenidas durante diferentes días.

[mg L ⁻¹ de sodio]	Log[mg L ⁻¹]	E(mV)	Desviación estándar	Coficiente de variación
2	0.3010	-184.5	1.13	0.61
3	0.4771	-176.44	1.4	0.81
4	0.6021	-170.22	1.69	0.99
5	0.6989	-165.4	1.93	1.16
6	0.7781	-161.38	2.13	1.32

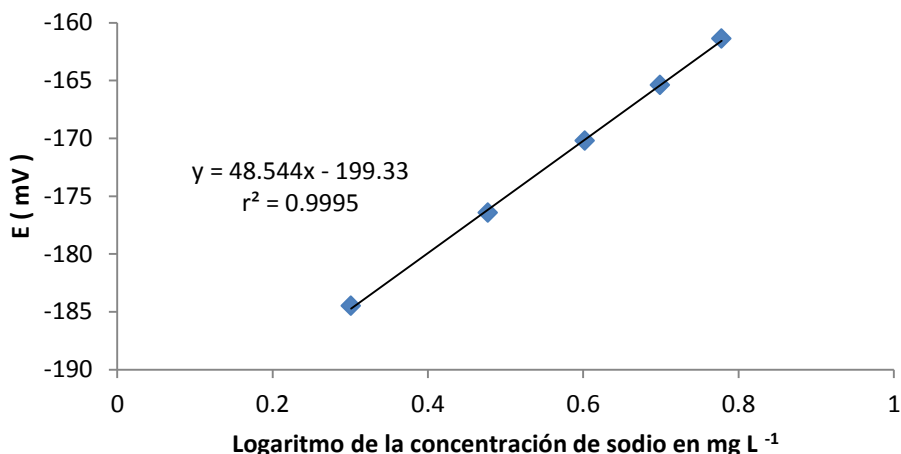


Figura 17. Gráfica promedio de calibración por adiciones estándar de sodio de una disolución de 1 mg L⁻¹.

Los resultados obtenidos por el método de adiciones estándar a bajas concentraciones de la disolución estándar de sodio de 1 mg L⁻¹, mostraron que se tiene una buena linealidad pero en cuanto a la precisión se tiene un coeficiente de variación mayor a 2 y una pendiente promedio ligeramente baja (48.5) a la esperada de 54-60 mV, lo cual nos indica que se debió de sensibilizar más al electrodo. Sin embargo, es importante considerar que las mediciones a bajas concentraciones son delicadas y pueden adoptar criterios menos estrictos.

Para determinar la precisión del método por adiciones estándar de ion sodio, se realizaron tres replicas con muestras reales tipo, usando la ecuación (a), que se recomienda en los manuales de los electrodos para este método, mencionada en el capítulo 2 página 55, para determinar la concentración original de éstas muestras, tomando en cuenta la pendiente del electrodo de la validación del sistema con disoluciones estándar, ya que se trata de muestras complejas, de concentración reportada en la etiqueta. Los datos se reportan en la Tabla 3.2.2.3.

Las Figuras 18, 19 y 20 muestran las gráficas obtenidas por el método de adiciones estándar del ion sodio, para la validación del método con muestras reales:

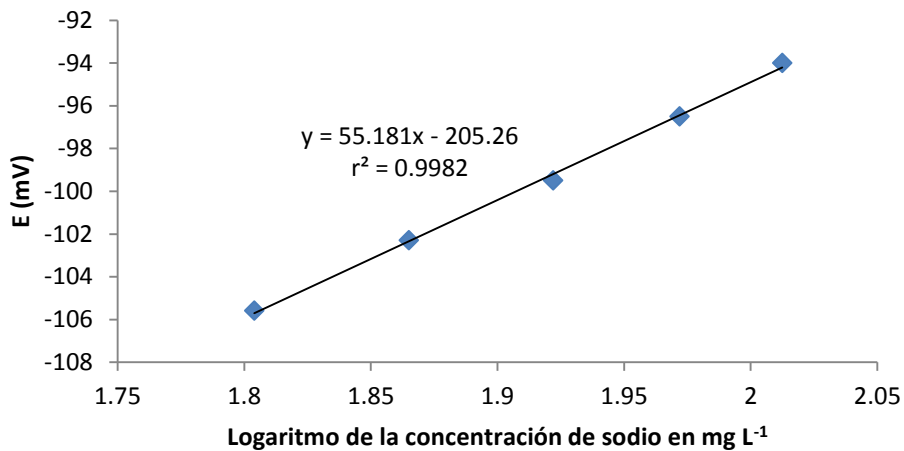


Figura18. Gráfica de calibración promedio por el método de adiciones estándar de sodio en la muestra real 1, de concentración reportada en etiqueta de 116 mg L⁻¹.

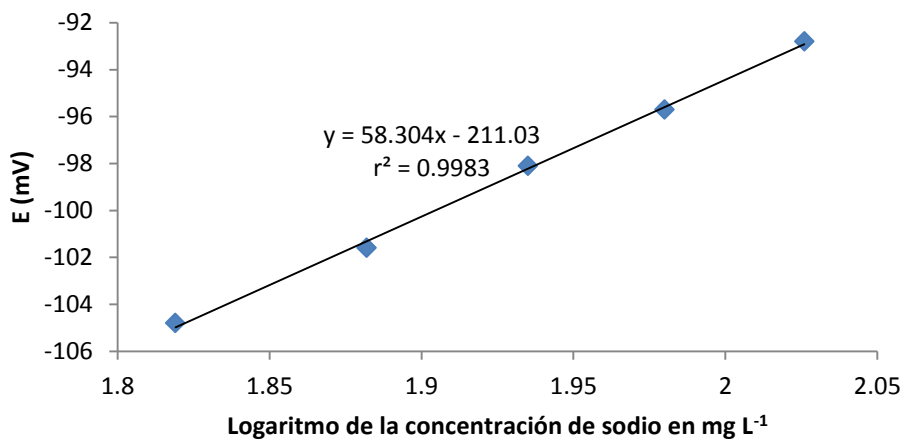


Figura19. Gráfica de calibración promedio por el método de adiciones estándar de sodio en la muestra real 2, de concentración reportada en etiqueta de 56 mg L⁻¹.

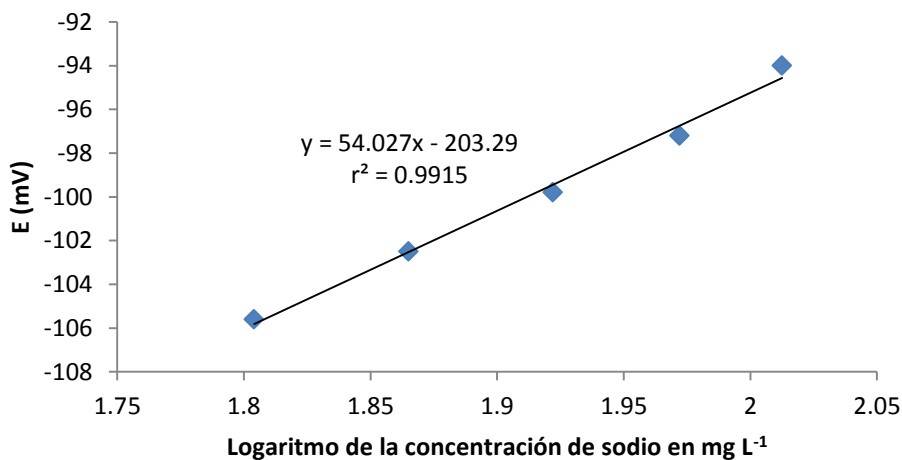


Figura 20. Gráfica de calibración promedio por el método de adiciones estándar de sodio en la muestra real 3, de concentración reportada en etiqueta de 0 mg L⁻¹.

Se encontró que la pendiente estuvo dentro los rangos establecidos de 54-60 mV, y para la linealidad y precisión del método se tuvo un r^2 mayor a 0.9800 para las muestras; en cuanto a precisión y linealidad se encuentran dentro de lo establecido por la guía de validación de métodos analíticos [8, 16].

Tabla 3.2.2.3. Concentraciones obtenidas para las muestras reales medidas mediante adiciones estándar:

muestra	[mg/porción] en etiqueta	Concentración promedio [mg/porción]	Coefficiente de variación
1	116	13	3.00
2	56	12	2.06
3	0	25	3.49

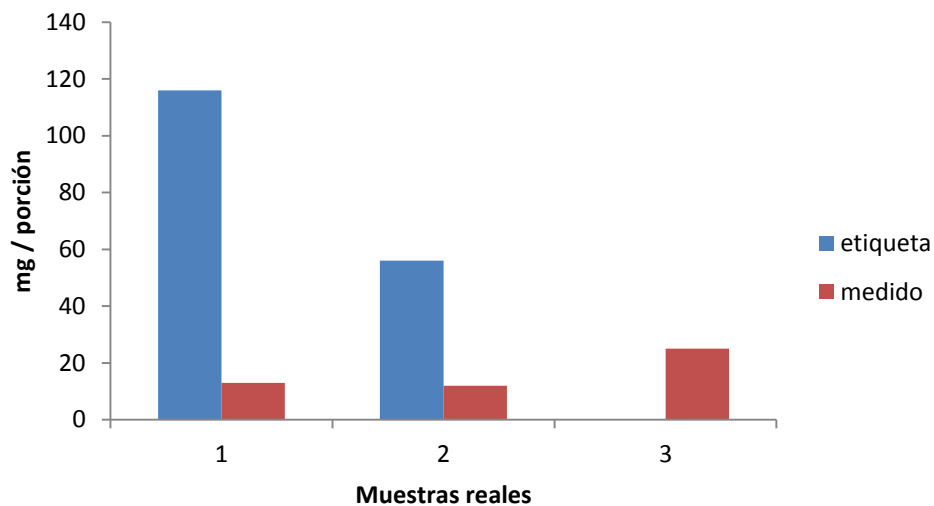


Figura 21. Obtenida con los datos de la Tabla 3.2.2.3 para las diferentes muestras reales por el método de adiciones estándar para sodio

Se puede observar en la Tabla 3.2.2.3 que con el método de adiciones estándar hay una diferencia significativa en cuanto al coeficiente de variación en comparación con el método de estándar externo (ver Tabla 3.2.1.3), lo cual nos indicó que si hay interferentes en las matrices de las muestras reales, ya que las mediciones se realizaron en tres diferentes días, aunque las concentraciones determinadas no fueron significativamente diferentes por los dos métodos de cuantificación, es más exacto el método de adiciones estándar, debido que nos elimina los interferentes presentes en la matriz de las muestras, esto es porque se trata de muestras complejas de tipo alimenticio, y la concentración de los jugos, no es la que se reporta en sus etiquetas.

3.3. DETERMINACIÓN DE PLOMO CON ELECTRODO ION SELECTIVO

3.3.1. Linealidad y precisión por el método de adiciones estándar a bajas concentraciones.

El valor promedio de las mediciones de la gráfica estándar para plomo, realizado en tres diferentes días se presenta en la Tabla 3.3.1:

Tabla 3.3.1. Mediciones obtenidas de plomo a bajas concentraciones durante diferentes tres días.

[mg L ⁻¹ de plomo]	Log[mg L ⁻¹]	E(mV) promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
0.2	-0.6989	-319.74	2.20	0.68
0.38	-0.4202	-311.91	2.51	0.80
0.77	-0.1135	-304.26	2.36	0.77
1.13	0.0530	-299.22	1.96	0.65

En los resultados obtenidos se observa que para la precisión se tiene un coeficiente de variación menor a 2 que es lo establecido por la guía de validación de métodos analíticos [8, 16].

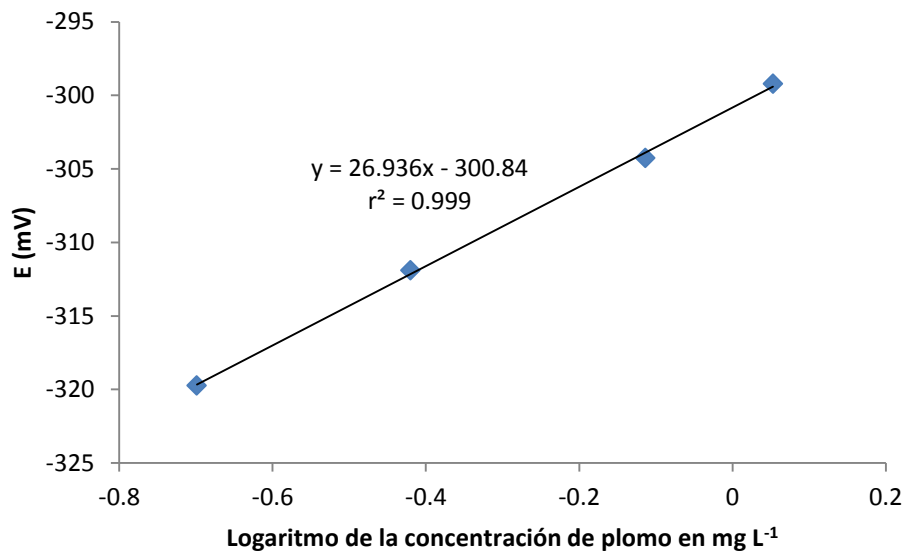


Figura 22. Gráfica promedio de plomo para concentraciones bajas (rango de 0.2-1.13 mg L⁻¹)

Se obtuvo el promedio de la ordenada al origen, de la pendiente y del coeficiente de correlación de las gráficas realizadas en los diferentes días, al igual que los intervalos de confianza.

En la Figura 22 con la gráfica para el método de adiciones estándar a bajas concentraciones de ion plomo se observó una buena linealidad porque se tuvo un r^2 mayor a 0.9800 y un coeficiente de variación menor a 2 para la pendiente del electrodo, dentro del rango de 25-30 mV según lo recomendado por el manual del electrodo de plomo^[11] y la literatura^[9, 30].

Para concentraciones tan bajas como 0.2 mg L^{-1} a 1.13 mg L^{-1} de plomo, el método se encuentra en la parte no lineal de trabajo del electrodo. De todas maneras, se logró ajustar una recta con buenos resultados, ya que se tiene una buena respuesta del electrodo, con la pendiente que se encuentra dentro del rango establecido por el manual del electrodo^[11] y de la literatura^[9]. Los datos obtenidos de r^2 y CV para el método cumplen también con los establecido por la guía de validación de métodos analíticos^[8], ya que tenemos un r^2 mayor a 0.9800 y un coeficiente de variación menor a 2, lo que nos dice que tenemos linealidad y precisión para el método.

Por lo tanto, debido a las bajas concentraciones se tuvo que sensibilizar el electrodo para medir el plomo en las muestras reales tipo a niveles cercanos a $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, considerando lo establecido por el Comité de Expertos sobre Aditivos Alimenticios de la Organización Mundial de la Salud y la Organización de Alimentos y Agricultura, la Comisión del Codex Alimentario, como máximo en este tipo de jugos de consumo inmediato. Por lo cual, para este tipo de muestras se requiere una gráfica a concentraciones inferiores a 0.2 mg L^{-1} .

Es importante considerar que con el electrodo selectivo para el plomo, se pueden realizar mediciones para concentraciones menores a 0.2 mg L^{-1} , aunque se requiere que la matriz se encuentre en $\text{pH} \geq 7$ ya que los iones H^+ pueden interferir con las mediciones del potencial. Por lo tanto, se requiere preparar disoluciones de hidróxido de sodio para ajustar el pH de las disoluciones y neutralizar las matrices de las muestras reales tipo, las cuales se encuentran a pH ácido; esto es recomendado por el manual del electrodo de plomo^[11]. También es importante trabajar con material de plástico para evitar la adsorción del ion plomo al material de vidrio.

Los resultados obtenidos para la gráfica estándar en $\mu\text{g L}^{-1}$ efectuadas en tres días diferentes, trabajando con la disolución estándar de 1 mg L^{-1} para efectuar los incrementos, se presentan en la Tabla 3.3.1.1:

Tabla 3.3.1.1. Mediciones promedio para plomo en rango de $\mu\text{g L}^{-1}$ (20-113) obtenidas durante diferentes días

[mg L ⁻¹ de plomo]	Log[mg L ⁻¹]	Vol Añadido 1 mg L ⁻¹	E(mV) promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
0.02	-1.6990	0.5	-352.38	0.19	0.05
0.039	-1.4089	0.5	-350.07	0.05	0.01
0.077	-1.1135	1	-347.4	0.36	0.10
0.113	-0.9469	1	-344.96	1.43	0.41

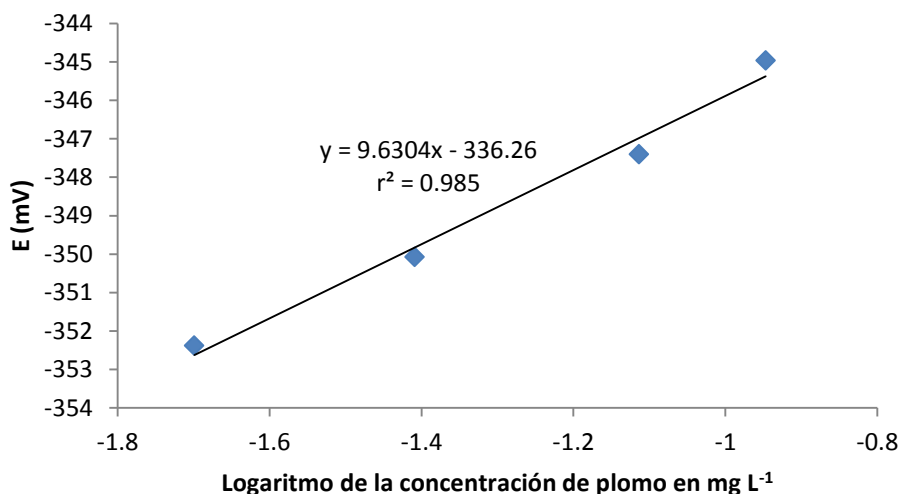


Figura 23. Gráfica de calibración promedio de plomo para concentraciones bajas (rango de 20-113 $\mu\text{g L}^{-1}$)

Los resultados obtenidos para el método de adiciones estándar para bajas concentraciones de plomo, mostraron que en el área no lineal se logró ajustar una recta con buen coeficiente de correlación. Es importante considerar que a bajas concentraciones las determinaciones son delicadas, es decir, puede haber muchos interferentes en la matriz de la muestra, por lo cual se pueden tener criterios menos estrictos, y más aún cuando se trate de las muestras reales con matrices complejas de tipo alimenticio ^[34].

Se determinó un promedio de las ordenadas al origen, de las pendientes y de los coeficientes de correlación de las gráficas obtenidas en los diferentes días para determinar los intervalos de confianza que se observan en la Figura 23.

En este caso se tuvo una respuesta del electrodo muy por debajo de la pendiente esperada, debido a que la sensibilidad del electrodo se encuentra en el área no lineal, en este tipo de mediciones, no se tiene una buena precisión para el método ya que su

coeficiente de variación, es muy alto al esperado, aunque para casos de mediciones trazas en muestras alimenticias se puede aceptar hasta un coeficiente de variación del 23%, según Roger Wood en su artículo de “Como validar métodos analíticos” [34].

Para evaluar la precisión se realizaron mediciones de una disolución estándar para plomo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ por triplicado en tres diferentes días y se determinó el promedio en las concentraciones obtenidas.

Tabla 3.3.1.2 Mediciones promedio de una disolución estándar de $50 \mu\text{g L}^{-1}$

E(mV) promedio	Log [mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹ de plomo]	[$\mu\text{g L}^{-1}$ de plomo]	Coeficiente de variación
-349	-1.322	0.048	48	2.29

Se observaron buenos resultados para la determinación de la precisión con la disolución de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, ya que se tuvo un coeficiente de variación menor a 2 que es lo establecido por el método de validación de métodos analíticos [8, 16], a pesar de estar trabajando en la zona no lineal del electrodo.

Esto también se realizó para tres muestras reales, en diferentes días para evaluar la precisión por el método de muy bajas concentraciones. En la Tabla 3.3.1.3 se presentan:

Tabla 3.3.1.3. Concentraciones obtenidas para 3 muestras reales tipo

Muestra	[$\mu\text{g L}^{-1}$ de plomo]	Coeficiente de variación
1	N.D.	N.D.
2	26	16
3	N.D.	N.D.

N.D. = No determinado

La concentración obtenida para la muestra 2 en tres diferentes días, con precisión apropiada para una muestra compleja en donde se miden concentraciones bajas de plomo. Ya que el coeficiente de variación de las mediciones obtenidas fue de 16 %, pero como las mediciones de disoluciones a bajas concentraciones son delicadas se pueden adoptar criterios menos estrictos como es el caso para la determinación de plomo en la muestra 2, ya que se reporta que para determinación de trazas en alimentos con concentraciones bajas se puede esperar un coeficiente de variación de 23 % [34]. Las muestras 1 y 3 no presentaron plomo a niveles detectables.

3.3.2. Preparación de muestras reales por centrifugación para la determinación de plomo.

Los resultados obtenidos de la gráfica de calibración del ion plomo de 1-10 mg L⁻¹ por el método electrodo ion selectivo preparando las muestras de néctares con previa centrifugación, se muestran en la Figura 24 y la Tabla 3.4. :

Tabla 3.3.2. Mediciones promedio de plomo en rango de mg L⁻¹ (1-10), obtenidas durante diferentes días

[mg L ⁻¹ de plomo]	Log [mg L ⁻¹]	mL de disolución de 100 mg L ⁻¹ de plomo	E (mV) promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
1	0	0.25	-270.13	0.06	0.02
5	0.69897	1.25	-255.97	0.06	0.02
10	1	2.5	-249.7	0.12	0.05

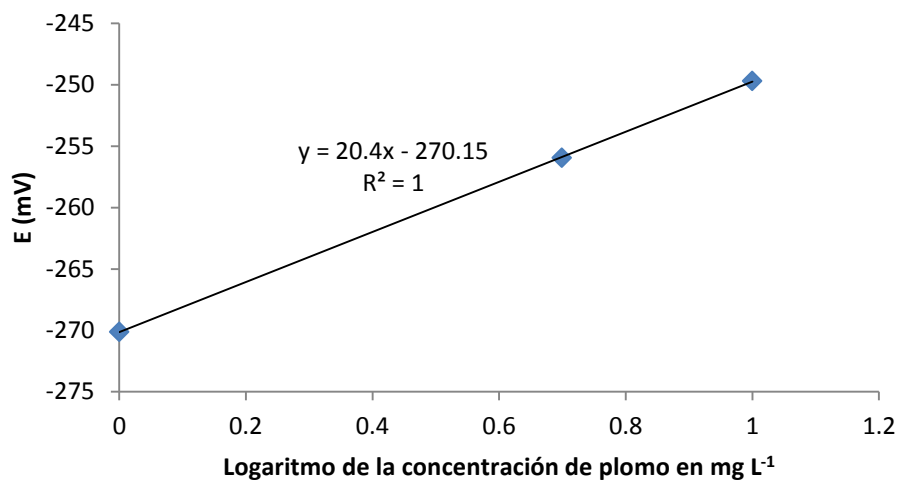


Figura 24. Gráfica de calibración promedio de plomo para concentraciones en un rango de 1-10 mg L⁻¹

Los resultados del recobro para la muestra real de néctar que se utilizó para centrifugar a 4000 rpm durante 20 minutos se muestran a continuación:

Tabla 3.3.2.1. Mediciones promedio obtenidas durante diferentes la muestra real

Muestra	día 1	día 2	día 3	promedio
Sin centrifugar	-261	-259	-259	-259
Centrifugada	-261	-261	-260	-262

Una vez con estos datos, los valores promedio se sustituyeron en la ecuación de la recta promedio, obtenida de la Figura 24, dando los siguientes resultados:

Tabla 3.3.2.2. Resultados de las mediciones obtenidas de la Tabla 3.3.2. con la ecuación de la recta de la Figura 24

Muestra	Log [mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹ de plomo]
Sin centrifugar	0.5276	3.4
Centrifugada	0.4607	2.8

Dando así que el 100% es la muestra sin centrifugar, obteniéndose el recobro de:

$$\frac{2.8 \times 100}{3.4} = 82.3\% \text{ de recobro para muestras de los néctares.}$$

Una vez obtenido el porcentaje del recobro, se realizó el mismo procedimiento para las muestras de néctares comerciales, utilizando el método a bajas concentraciones, debido a que se trata de muestras de consumo alimenticio en las cuales no se debe de encontrar plomo, esto se realizó con la adición del metanol observándose la formación de un gel muy espeso e insoluble, esto por el desdoblamiento de las pectinas que quedan esterificadas^[6], lo cual ayudó a que la formación de este gel no fuera tan compacta, solubilizándolo con la agitación y el ajuste de pH a 8 lo cual es necesario para el método de muy bajas concentraciones de plomo en las muestras.

3.4. DETERMINACIÓN DE SODIO Y PLOMO EN MUESTRAS COMERCIALES MUESTRAS

De las muestras comerciales que se analizaron, se realizó una clasificación de la cantidad de muestra y cada sabor, de un total de 44 muestras las cuales se presentan en la Tabla 3.4

Tabla 3.4. Sabores y cantidades de muestras analizadas.

Sabor de la muestra	Cantidad de muestras analizadas
Manzana	7
Naranja	6
Durazno	5
Guayaba	5
Mango	5
Uva	5
Mezcla de frutas	5
Piña	3
Pera	2
Tamarindo	1
Limón	1

SODIO

Una vez que se validaron los métodos, y se obtuvo linealidad y precisión tanto del método como del estándar, se procedió a analizar la cantidad de sodio en las muestras comerciales por el método de adiciones estándar, ver tabla 3.4.1.:

Tabla 3.4.1. Concentraciones de sodio reportado en etiqueta y medido con electrodo selectivo de iones, en diferentes lotes de cada producto

Muestra	Contenido de sodio reportado en etiqueta (mg/porción)	Contenido de sodio encontrado en:			Promedio de sodio medido (mg/porción)	Desviación estándar	Coeficiente de variación
		L1 (mg/porción)	L2 (mg/porción)	L3 (mg/porción)			
A	69	28.10	28.10	26.37	27.52	0.9988	3.63
B	36	21.50	26.30	25.60	24.46	2.5929	10.60
C	48	8.30	9.80	10.30	9.46	1.0408	11.00
D	29	32.50	29.40	30.40	30.76	1.5821	5.14
E	19	16.70	16.34	16.43	16.49	0.1873	1.13
F	47	7.20	6.40	6.60	6.73	0.4163	6.18
G	0	7.90	7.80	7.80	7.83	0.0577	0.73
H	41	20.40	16.60	15.13	17.37	2.7194	15.65
I	38	18.43	21.10	21.70	20.41	1.7407	8.52
J	48	17.70	17.10	17.30	17.36	0.3055	1.75
K	48	33.40	37.60	43.00	38.00	4.8124	12.66
L	48	7.90	9.20	8.00	8.36	0.7234	8.64
M	48	28.90	31.00	31.50	30.46	1.3796	4.52
N	24	22.60	24.80	24.60	24.00	1.2165	5.07
O	34	65.30	51.70	56.00	57.66	6.9515	12.05
P	30	46.00	40.30	42.40	42.90	2.8827	6.72
Q	0	24.20	25.40	19.40	23.00	3.1749	13.80
R	61	9.00	12.30	10.30	10.53	1.6623	15.78
S	61	29.00	24.50	29.20	27.56	2.6576	9.64
T	3	2.10	1.90	2.57	2.19	0.3439	15.70
U	31	37.20	32.80	34.90	34.96	2.2007	6.29
V	52	25.00	23.80	20.30	23.03	2.4419	10.60
W	34	50.00	51.30	52.80	51.36	1.4011	2.72
X	48	5.60	6.50	7.10	6.40	0.7549	11.80
Y	46	18.30	15.50	16.20	16.66	1.4571	8.75
Z	51	12.17	12.90	11.90	12.32	0.5173	4.20
A'	47	4.86	5.97	6.00	5.61	0.6496	11.58
B'	0	9.20	8.40	8.45	8.68	0.4481	5.16
C'	35	26.95	25.00	32.20	28.05	3.7239	13.30
D'	35	29.70	28.90	28.10	28.90	0.8000	2.77
E'	35	30.00	27.80	28.14	28.64	1.1842	4.13
F'	0	8.34	7.90	8.49	8.24	0.3066	3.72
G'	0	8.09	8.70	7.70	8.16	0.5040	6.17
H'	0	8.21	7.85	7.13	7.73	0.5499	7.11
I'	12	35.70	37.50	34.10	35.76	1.7009	4.75
J'	4	43.63	47.64	49.63	48.63	1.4071	2.89
K'	0	26.27	29.27	35.03	30.19	4.4518	14.74
L'	0	25.38	23.28	24.44	24.36	1.0519	4.31
M'	35	9.22	9.63	9.42	9.42	0.2050	2.17
N'	20	31.79	29.14	28.34	29.75	1.8057	6.06
O'	35	41.43	40.69	42.20	41.44	0.7550	1.82
P'	0	25.21	21.26	24.27	23.58	2.0634	8.70
Q'	35	30.22	27.60	26.90	28.24	1.7500	6.19
R'	0	7.24	7.14	7.34	7.24	0.1000	1.38

L1 = Lote 1; L2 = Lote 2 y L3 = Lote 3

Los resultados obtenidos para el sodio se observan en la Tabla 3.4.1 para los diferentes lotes de las muestras comerciales. Estos muestran valores de coeficientes de variación menores a 16 % ^[34], lo cual es adecuado para este tipo de muestras, aunque la variación del contenido de sodio entre las muestras no se debe a que se trate de muestras complejas por ser de tipo alimenticio, sino al proceso de elaboración de estas bebidas y a las buenas prácticas de manufactura, ya que éstas son obtenidas de concentrados de fruta, de la fruta fresca o de la mezcla de ambos, aunque también se debe tener en cuenta que para la elaboración de este tipo de bebidas se pueden mezclar las diferentes variedades de la misma fruta, o bien se puede cambiar de proveedor por cuestiones económicas, es decir, pueden comprar frutas en diferentes estados o de exportación, lo cual cambia las propiedades del producto final, ya que como las propiedades del suelo cambian, los nutrientes de la fruta para la elaboración de la bebidas a base de fruta también; además de la adición de algunas sales a base de sodio, que actúan como conservadores, las cuales deben de ser estandarizadas entre lote y lote, para que no se vea afectado el producto final. Estos resultados también se observan gráficamente en la Figura 25, mientras que los resultados promedio obtenidos para los mismos en comparación con lo reportado en su etiqueta se observan en la Figura 26.

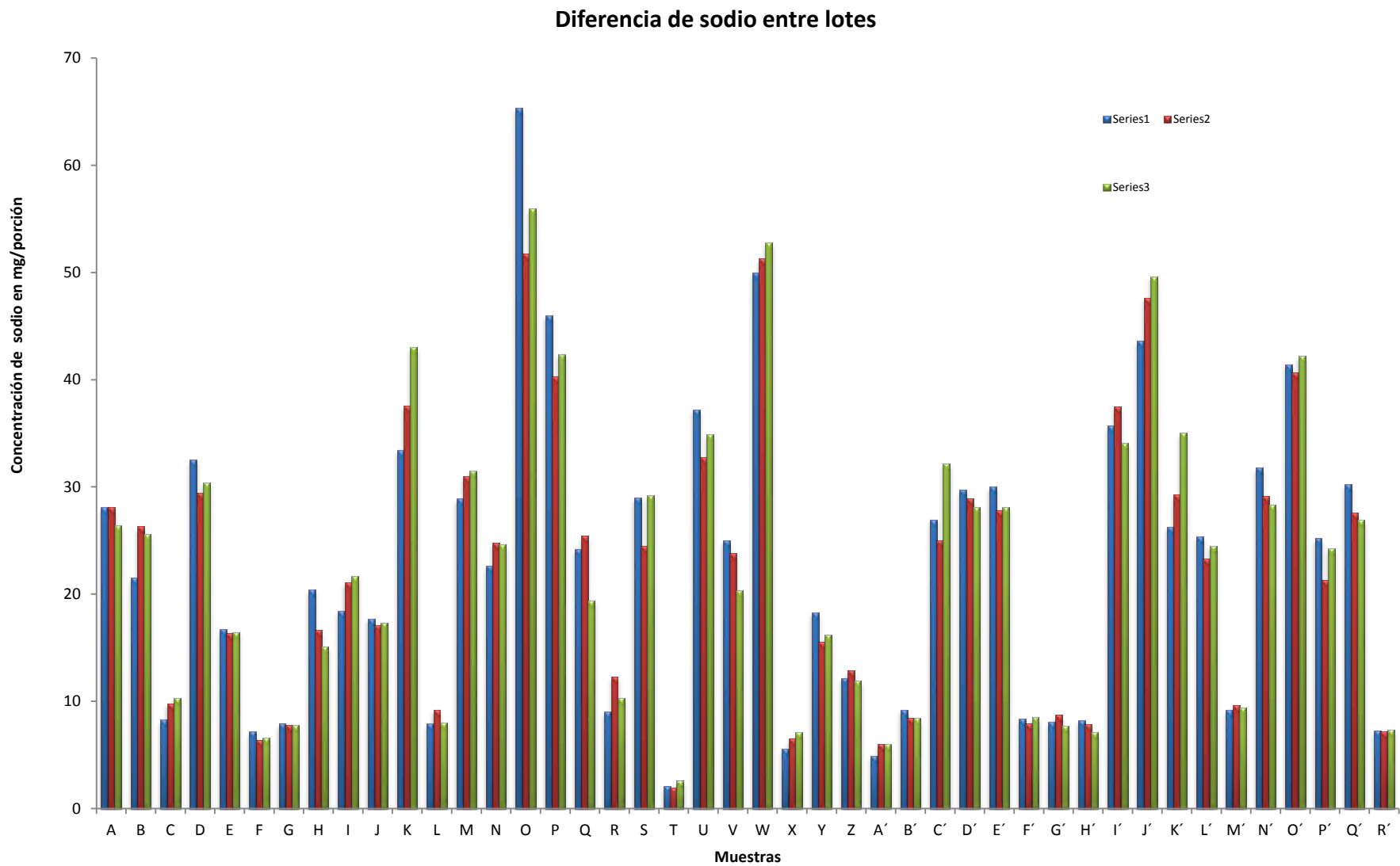


Figura 25. Resultados obtenidos de la Tabla 3.4.1 para la diferencia del contenido de sodio en diferentes lotes de las muestras.

Sodio medido vs sodio reportado

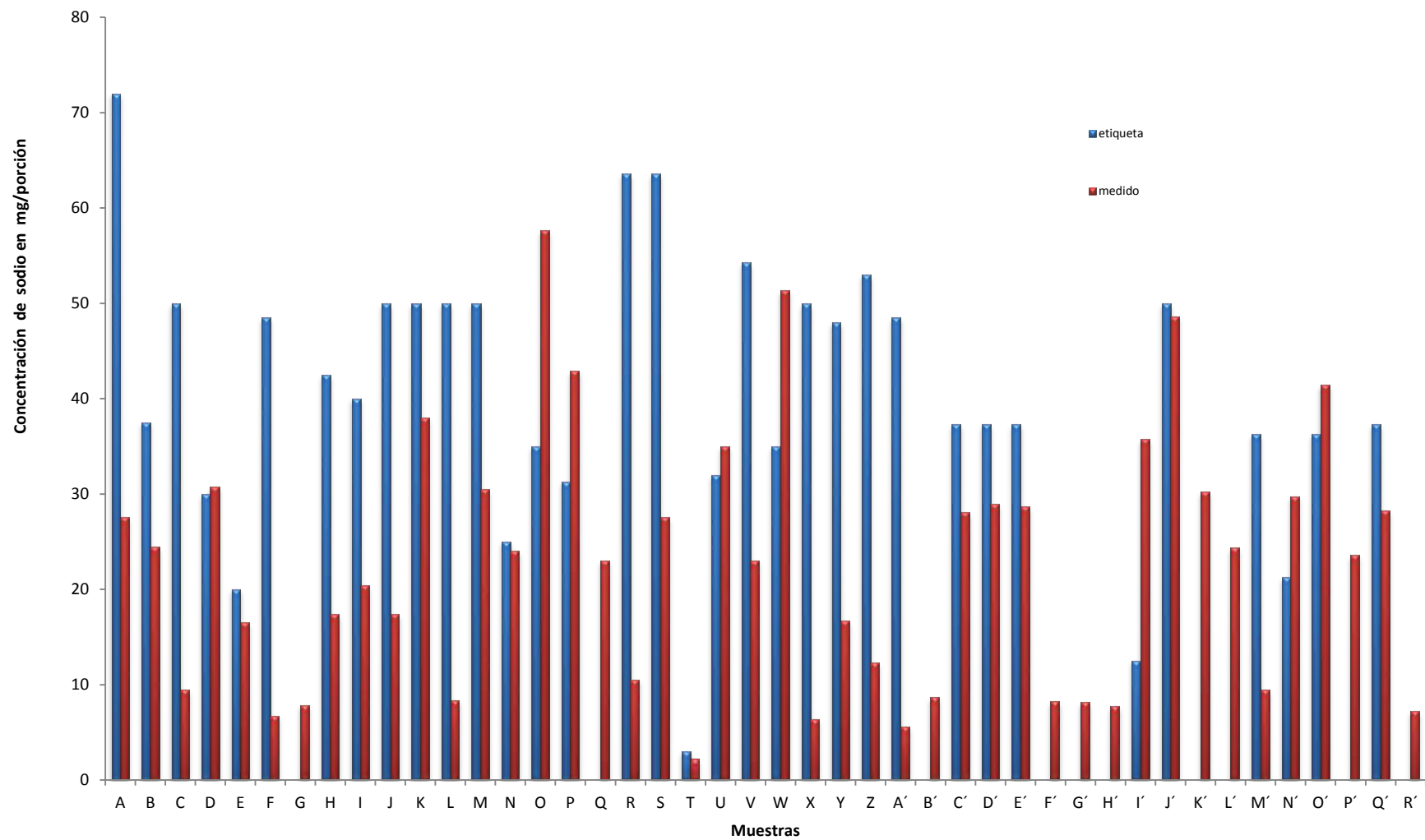


Figura 26. Resultados obtenidos de la Tabla 3.4.1 para el contenido de sodio en las muestras en comparación con lo reportado en la etiqueta

En la Figura 26 se puede observar que el sodio medido en las muestras fue en la mayoría de los casos inferior al reportado en la etiqueta.

Para corroborar esta afirmación se realizó un estudio estadístico de t a 95% de confianza a 2 colas ($t = 2.92$ para todo los casos), en las bebidas comerciales para comparar las diferencias significativas entre el sodio medido en las muestras y el sodio reportado en su etiqueta, las que se encuentran en la Tabla 3.4.1.2

Tabla 3.4.1.2. Resultados obtenidos para el estadístico t a 95% de confianza para el contenido de sodio reportado en etiqueta en muestras reales.

Muestra	Contenido de sodio Reportado en etiqueta	Sodio medido con electrodo selectivo de sodio	Resultado de la t obtenida
A	69	27.52	77.12
B	36	24.46	8.70
C	48	9.46	67.45
D	29	30.76	0.84
E	19	16.49	32.45
F	47	6.73	173.76
G	0	7.83	235.00
H	41	17.37	16.00
I	38	20.41	19.49
J	48	17.36	185.01
K	48	38.00	4.32
L	48	8.36	99.68
M	48	30.46	24.52
N	24	24.00	1.42
O	34	57.66	5.65
P	30	42.90	6.97
Q	0	23.00	12.55
R	61	10.53	55.29
S	61	27.56	23.48
T	3	2.19	4.08
U	31	34.96	2.33
V	52	23.03	22.17
W	34	51.36	20.23
X	48	6.40	100.02
Y	46	16.66	37.24
Z	51	12.32	136.18
A'	47	5.61	114.34
B'	0	8.68	33.56
C'	35	28.05	6.11
D'	35	28.90	18.18
E'	35	28.64	9.14
F'	0	8.24	46.56
G'	0	8.16	28.05
H'	0	7.73	24.34
I'	12	35.76	23.69
J'	4	48.63	1.68
K'	0	30.19	11.75
L'	0	24.36	40.12
M'	35	9.42	226.63
N'	20	29.75	8.16
O'	35	41.44	226.63
P'	0	23.58	19.79
Q'	35	28.24	8.96
R'	0	7.24	125.40

En los resultados obtenidos para el sodio se encontró que las muestras D, N, U y J' no presentan diferencia significativa en cuanto el contenido de sodio reportado en la etiqueta y el contenido de sodio medido obtenido mediante el electrodo selectivo de iones porque su t obtenida al 95 % de confianza fue menor a 2.92. También podemos observar que las muestras O, P, W y O' tienen un mayor contenido al que reportan en sus etiquetas, además de que a simple vista, muestras de mezclas de frutas como es el caso de las muestras K y L, de la misma marca pero diferente lote mostraban colores variables, esto puede deberse a la composición de los jugos y la cantidad de fruta o pulpa añadida, además de que durante la elaboración de las bebidas se pueden llevar a cabo mezclas de las variedades de la misma fruta^[29], lo cual nos indica que hay un malas prácticas de manufactura en el producto, ya que los productos que declaran cero sodio o bien las que sobrepasan la cantidad que declaran en su etiqueta pueden causar problemas en la salud, debido al alto contenido de sodio que presentan en una porción o para aquellas personas hipertensas que buscan productos bajos en sodio para su consumo. Mientras que todos los jugos que reportan cero sodio en la etiqueta, con la medición con el electrodo selectivo de sodio mediante el método de adiciones estándar nos indican que el contenido de sodio es mayor al que se reporta en la NOM- 086-SSA1-1994 para ser considerados cero sodio que es de 5 mg/porción, aunque no hay jugos cero sodio se encontraron algunos que pueden ser clasificados como muy bajos en sodio debido al contenido de este en las muestras comerciales.

Para los demás jugos se presenta una cantidad menor de sodio al reportado en la etiqueta de estos productos, lo cual los clasifica en bebidas bajas en sodio.

Electrodo para pH

Los resultados obtenidos para el pH de las muestras comerciales se observan en la Tabla 3.4.1.3

Tabla 3.4.1.3. pH en las muestras comerciales.

Muestra	pH L1	pH L2	pH L3	pH promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
A	3.2	3.2	3.2	3.2	0.03	0.99
B	3.7	3.7	3.6	3.7	0.03	0.72
C	3.2	3.2	3.2	3.2	0.04	1.29
D	3.8	3.7	3.5	3.7	0.15	4.03
E	3.6	3.5	3.6	3.6	0.07	2.02
F	3.3	3.1	3.2	3.2	0.08	2.53
G	3.6	3.7	3.7	3.7	0.02	0.54
H	3.3	3.2	3.9	3.3	0.06	1.67
I	3.7	3.6	3.5	3.6	0.08	2.31
J	3.6	3.6	3.6	3.6	0.01	0.15
K	3.7	3.8	4.0	3.8	0.15	3.92
L	3.0	3.0	3.4	3.1	0.21	6.8
M	3.0	3.1	3.2	3.1	0.06	1.78
N	3.3	3.3	3.3	3.3	0.04	1.22
O	3.5	3.5	3.5	3.5	0.02	0.66
P	3.4	3.4	3.1	3.3	0.19	5.73
Q	4.0	4.0	4.1	4.0	0.03	0.74
R	3.2	3.1	3.1	3.1	0.08	2.38
S	4.2	4.4	4.2	4.3	0.11	2.53
T	3.6	3.6	3.3	3.5	0.14	4.07
U	3.5	3.6	3.6	3.6	0.07	1.98
V	3.6	3.6	3.5	3.6	0.02	0.58
W	3.0	3.0	3.0	3.0	0.05	1.56
X	3.5	3.5	3.6	3.5	0.06	1.73
Y	3.2	3.2	3.3	3.2	0.07	2.00
Z	3.0	2.9	3.0	3.0	0.04	1.4
A'	3.2	3.2	3.2	3.2	0.03	0.95
B'	3.4	3.4	3.4	3.4	0.01	0.34
C'	3.4	3.4	3.4	3.4	0.02	0.61
D'	4.0	3.9	4.0	3.9	0.03	0.88
E'	3.4	3.5	3.6	3.5	0.06	1.67
F'	3.1	3.1	3.1	3.1	0.02	0.64
G'	3.0	3.0	3.1	3.1	0.07	2.41
H'	3.3	3.3	3.3	3.3	0.04	1.13
I'	3.5	3.4	3.5	3.5	0.05	1.44
J'	3.7	3.6	3.7	3.7	0.09	2.43
K'	3.2	3.4	3.2	3.3	0.13	4.03
L'	3.5	3.3	3.5	3.4	0.14	3.69
M'	3.6	3.6	3.6	3.6	0.03	0.83
N'	3.5	3.4	3.6	3.5	0.08	2.14
O'	3.5	3.6	3.5	3.5	0.05	1.4
P'	3.5	3.5	3.8	3.6	0.16	4.34
Q'	3.9	3.8	3.6	3.8	0.15	4.02
R'	3.5	3.5	3.5	3.5	0.02	0.6

En los resultados obtenidos se observa que el valor de pH promedio de las muestras fue de 3.4, lo cual es un valor muy ácido que puede ocasionar una desmineralización en los dientes de los niños, por un consumo excesivo de este tipo de productos, ya que los niños a veces no saben ingerir este tipo de productos y retienen la bebida en su boca por algún tiempo antes de tragar, comparado a los que no lo hacen ^[22].

La diferencia de pH entre lotes puede deberse a que el producto no se encuentra estandarizado en su proceso, o bien el uso de frutas cíclicas fuera de temporada, dando lugar a productos con una menor acidez o bien con mayor acidez, lo cual nos indica que no se tiene un buen control de calidad durante la manufactura del producto, ya que hay productos como D, K, L, P, T, K', L', P' y Q' que muestran un coeficiente de variación mayor a 3.

Diferencia de pH entre lotes

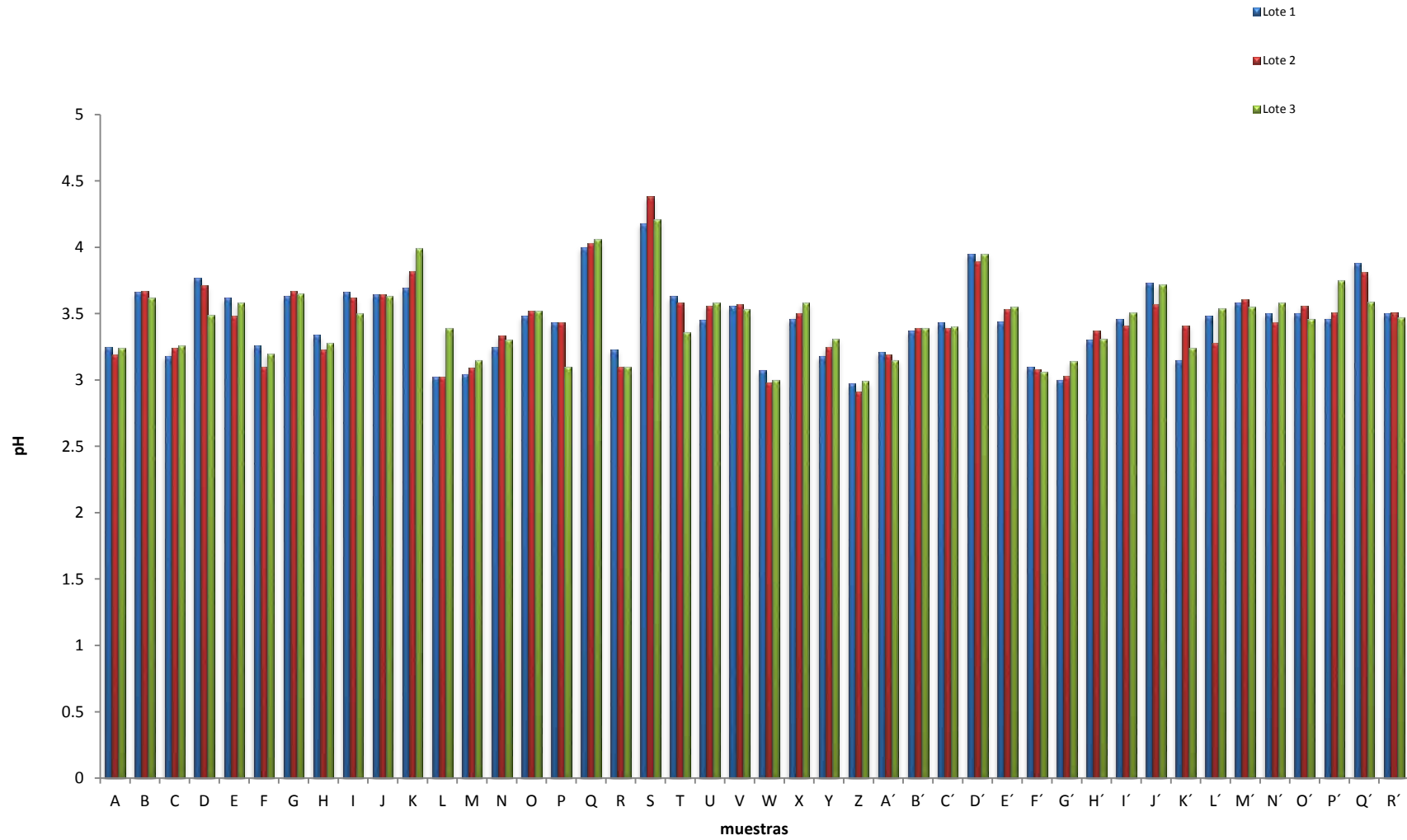


Figura 27. Resultados obtenidos de pH de las muestras reales en tres diferentes lotes.

PLOMO

A continuación en la Tabla 3.4.1.4 se muestran los resultados obtenidos para plomo, determinado con electrodo selectivo de iones plomo en muestras comerciales:

Tabla 3.4.1.4. Concentraciones plomo en muestras comerciales refiriéndose a una porción de 240 mL

Muestra	Promedio de *Plomo medido [mg/porción]	Promedio de *Plomo medido [$\mu\text{g L}^{-1}$]
A	N.D	N.D
B	N.D	N.D
C	N.D	N.D
D	N.D	N.D
E	18.00*	72.00*
F	N.D	N.D
G	N.D	N.D
H	N.D	N.D
I	32.80*	137.00*
J	N.D	N.D
K	18.67*	78.00*
L	38.5**	160.00**
M	N.D	N.D
N	N.D	N.D
O	N.D	N.D
P	N.D	N.D
Q	N.D	N.D
R	N.D	N.D
S	N.D	N.D
T	N.D	N.D
U	249.30**	1039.00**
V	N.D	N.D
W	N.D	N.D
X	52*	217.00*
Y	N.D	N.D
Z	N.D	N.D
A'	N.D	N.D
B'	N.D	N.D
C'	N.D	N.D
D'	N.D	N.D
E'	N.D	N.D
F'	N.D	N.D
G'	N.D	N.D
H'	N.D	N.D
I'	N.D	N.D
J'	N.D	N.D
K'	N.D	N.D
L'	N.D	N.D
M'	N.D	N.D
N'	N.D	N.D
O'	N.D	N.D
P'	N.D	N.D
Q'	N.D	N.D
R'	N.D	N.D

*solo se encontró en un lote

**se encontró en varios lotes

Se reportan los resultados en mg/porción para considerar lo contenido en una porción de 240 mL, para todas las muestras, ya que se tiene una variación en la presentación de estas y los volúmenes son de 200, 250, 330 y 335 mL.

Los resultados de la determinación del plomo en las muestras arrojó que solo se detectó plomo en uno de los lotes de tres diferentes productos para las muestras E, I, K y X (ver Tabla 3.4.1.4), para lo cual el Comité de Expertos sobre Aditivos Alimenticios de la Organización Mundial de la Salud y la Organización de Alimentos y Agricultura, la Comisión del Codex Alimentario, establece que la cantidad permisible es de 50 ppb (0.05 mg L^{-1} o $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Sin embargo hay muestras en las que se detecta plomo en los tres diferentes lotes de la misma marca como es el caso de las muestras L y U; además de que los valores encontrados en las muestras I, L, U y X rebasan por mucho la cantidad establecida por lo especificado por la Organización Mundial de la Salud y la Organización de Alimentos y Agricultura, es importante destacar se debe de evitar el consumo frecuente de este tipo de jugos o bebidas ya que el plomo es bioacumulable y puede ocasionar daños severos en los niños consumidores frecuentes de este tipo de bebidas.

En los néctares se llevó a cabo una centrifugación, debido a que con la adición del metanol en la muestra se observó la formación de un gel muy espeso e insoluble, esto debido al desdoblamiento de las pectinas que quedan esterificadas^[6].

La centrifugación ayudó a que la formación de este gel no fuera tan compacta, permitiendo así, que con la agitación constante durante la medición este gel se rompiera.

Se debe tener precaución con el consumo de estas muestras comerciales, ya que al tratarse de muestras con un pH muy ácido puede ocasionar problemas en los niños por un consumo excesivo o un mal consumo ya que los niños a veces no saben ingerir este tipo de productos y retienen la bebida en su boca por algún tiempo antes de tragar, comparado a los que no lo hacen^[22]. Esto puede ocurrir durante la dentición, ocasionando problemas como la desmineralización de los dientes en los niños, provocándoles descalcificación y coloración amarilla.

Para la determinación de sodio en las muestras se utilizó el método por adiciones estándar debido a que este método de cuantificación es más fiable, porque minimiza los efectos de la matriz de las muestras complejas de tipo alimenticio.

En los resultados obtenidos para las muestras comerciales se encontró que la mayoría tienen menos sodio que lo reportado en su etiqueta. En cuanto a las muestras que reportan 0 mg L^{-1} de sodio en la etiqueta, se observa claramente que el contenido es mayor a lo establecido por la norma (ver Figura. 26), debido a que para tener derecho a reportar ese valor se requiere que las bebidas a base de frutas contengan como máximo 5 mg de sodio por porción de jugo según la NOM-086-SSA1-1994, pudiera ser que declaren este contenido, porque en estas muestras no reportan aditivos o conservadores en sus etiquetas como son las sales de sodio tales como benzoato de sodio, citrato de sodio entre otros, que se utilizan como conservadores, por lo cual el fabricante declara cero sodio, debido a que no añadió conservadores de sodio, pero en realidad no están tomando en cuenta el sodio contenido en la fruta que se utiliza como materia prima en la elaboración de la bebida. Y aunado a esto, este tipo de bebidas que declaran 0 mg de sodio se clasificarían como bebidas muy bajas en sodio puesto a que no cumplen con la norma, en cuanto a las muestras O, P, W y O' tenemos mediciones más altas pero a pesar de esto se encuentran dentro de la clasificación de bebidas bajas en sodio, aunque estas muestras tienen una mayor cantidad de sodio con respecto a la que se reporta en la etiqueta, esto puede deberse a las malas prácticas de fabricación. Esto debido a que no se tomó en cuenta el contenido de sodio proveniente de: la fruta, el agua con la que se preparó la bebida, el conservador, etc.

Capítulo 4

4. CONCLUSIONES

Conclusiones analíticas

- El método de adiciones estándar utilizando el electrodos selectivos de iones, tanto para sodio como para plomo, tienen una buena respuesta lineal ($r^2 > 0.98$).
- Las determinaciones realizadas con los electrodos selectivos de iones sodio y plomo son reproducibles ($CV < 2\%$).
- Los métodos desarrollados y validados permiten su aplicación fiable al análisis de muestras de jugos procesados.
- El método utilizando el electrodo selectivo de iones es sencillo, rápido y requiere poca cantidad de muestra, sin importar la turbidez de las muestras.
- El método utilizando el electrodo selectivo de iones es mucho más económico que otras técnicas instrumentales usadas para la determinación de sodio y plomo.

Conclusiones analíticas para sodio

- Los métodos validados se aplicaron a los jugos de frutas procesados mas populares dirigidos a la población infantil.
- Se logró corroborar que el contenido de sodio medido con respecto al contenido de sodio reportado en la etiquetas, fue menor en la mayoría de las muestras, salvo en 4 de ellas con las que se debería tener precaución en su consumo, ya que son las muestras que contienen más sodio.
- Se debe considerar que estas bebidas aportan una cantidad considerable de sodio en la dieta durante su ingesta, y con el consumo de los demás alimentos se puede sobrepasar la cantidad de ingesta diaria recomendada por la FAO.

Conclusiones analíticas para pH

- Es importante considerar que todas las muestras tiene un pH ácido en promedio de 3.4.

El consumo cotidiano de estos productos puede ocasionar problemas de descalcificación en los dientes, debido a que los niños a veces no saben ingerir este tipo de productos y retienen la bebida en su boca por algún tiempo antes de tragar, lo cual es común que lo hagan la mayoría de los niños; y los padres por la practicidad de este tipo de bebida se los den constantemente.

Conclusiones analíticas para plomo

- Se detectó plomo utilizando el método del electrodo selectivo a plomo en algunas muestras
- Todas las muestras en las que se encontró plomo (I, L, U y X) se encuentran por encima de lo establecido por la WHO/FAO (50 µg/porción)
- Se debe de evitar el consumo de este tipo de jugos o bebidas ya que este ion es bioacumulable en tejido óseo y tejido graso.
- Puede ocasionar problemas como el saturnismo en niños, en concentraciones de 0.48µg/L en plasma sanguíneo de estos.

Se propone la aplicación del método de electrodo selectivo de iones, para cuantificación de plomo en las bebidas a base de frutas, como control de calidad en el proceso de elaboración, así como también para el contenido de sodio libre en la matriz de la muestra después del proceso de elaboración, ya que algunas bebidas son adicionadas con aditivos que contienen sodio, que funcionan como conservadores del producto, para reportar en la etiquetas el contenido de sodio total en mg/porción.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Consalter, A. Rigato, L. Clamor and P. Giandon, Determination of Nitrate in Vegetables Using an Ion-Selective Electrode". Journal of food composition & analysis, 1992, 5:252-256.
2. Agata Michalska*, Marcin Wojciechowski, Ewa Bulska, Józef Mieczkowski, Krzysztof Maksymiuk. "Poly(n-butyl acrylate) based lead (II) selective electrodes" Talanta 79 (2009) 1247–1251
3. Ardakani, M.M., Kashani, M.K., Salavati-Niasari, M., Ensafi, A.A. "Lead ion-selective electrode prepared by sol-gel and PVC membrane techniques" Sensors and Actuators, B: Chemical 107 (1 SPEC. ISS.)(2005), pp. 438-445.
4. Cotton, A., Wilkinson G., Química Inorgánica Avanzada, 2ª edición, Limusa, Mexico (1976)
5. El sodio en los alimentos procesados. Sal el conteo final. Revista del Consumidor, Junio 2010, número 400.
6. F. M. Goycoolea-V. y A. Cárdena- B."Propiedades Gelificantes de la Pectina del Nopal", "XXV Premio Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos 2001, auspiciado por la Industria Mexicana de Coca Cola y el CONACyT
7. Fonseca Ortiz, Omarilis, Desarrollo de un analizador automático para la determinación del ion plomo en muestras medioambientales, Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Barcelona (España) 2004, pp: 112-183.
8. Guía de Validación de Métodos Analíticos. Comisión de Validación de Métodos. Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos. México 2002
9. Harris, Daniel C. "Análisis químico cuantitativo / Daniel C. Harris" Barcelona [etc.]: Reverté, 2001 (2ª ed.): 370-391
10. López, Jorge. "Intoxicación por Plomo en Niños de Seis Años en un Asentamiento Humano del Callao", Anales 2000; 61(1): 37-45
11. Manual del electrodo de plomo, Model 9682 ionplus Series Lead Electrode. Orion, 1996
12. Manual del electrodo de sodio, Orion ROSS Sodium Electrodes. Termo Electrón Corporation, 2003
13. Manual del electrodo de pH, Orion 4-Star. Termo Electrón Corporation, 2009

14. Mataix, José Verdú. Tabla de composición de los alimentos, 4ª edición corregida y aumentada. Instituto de nutrición y tecnología de alimentos, Universidad de Granada (2003): pp. 129-13
15. México (PROY-NOM-173-SCFI-2007) Alimentos-Jugos y néctares envasados. Denominaciones, especificaciones fisicoquímicas, información comercial y métodos de prueba
16. Miller y Miller, "Estadística y Quimiometría para Química Analítica" 4ª edición. México 2006.
17. NMX-F-439-1983. Alimentos. Bebidas no alcohólicas. Bebidas y refrescos clasificación y definiciones. Foods. Non alcoholic beverages. Soft drinks and beverages classification and definitions. Normas Mexicanas. Dirección general de normas.
18. Norma Oficial Mexicana NOM-051-SCFI/SSA1-2010, Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados. Información comercial y sanitaria.
19. Norma Oficial Mexicana NOM-086-SSA1-1994 Bienes y servicios. Alimentos y bebidas no alcohólicas con modificaciones en su composición. Especificaciones nutrimentales.
20. Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994, Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de Cadmio, Arsénico, Plomo, Estaño, Cobre, Hierro, Zinc y Mercurio en Alimentos Agua Potable por Espectrometría de Absorción Atómica.
21. Norma Oficial Mexicana NOM-130-SSA1-1995, Bienes y servicios. Alimentos envasados en recipientes de cierre hermético y sometidos a tratamiento térmico. Disposiciones y especificaciones sanitarias.
22. Pediatric Dentistry: A clinical Approach. Second edition, Willey Blakwell,. Chapter 11. Ann-Katrin Johansson, Göran Koch and Sven Poulsen.(2009) pp 141-151
23. Pozos-Guillén AJ, Retana-Álvarez OA, Concentración de flúor en jugos de frutas como factor de riesgo adicional a fluorosis dental, Revista ADM 2005; 62 (2): 70-72

24. Procesamiento de frutas y hortalizas mediante métodos artesanales y de pequeña escala. Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación. Oficina regional de la FAO para América Latina y el Caribe. Santiago, Chile 1993
25. R. Pérez Olmos, R.A. Fernández, M. P. Ruiz y J. M. Merino , Aplicación de electrodos selectivos supersensibles de potasio y calcio al análisis de aguas europeas embotelladas, Alimentaria: Revista de Tecnología e higiene de los alimentos, 1999; 306:23-28.
26. Robinson, D. S., Bioquímica y valor nutricional de los alimentos, Acribia, España, (1991).
27. Romieu, Isabelle. "Uso de los datos de plumbemia para evaluar y prevenir el envenenamiento infantil por plomo en Latinoamérica", Salud pública Méx 2003; 45(2): 244-251.
28. Rubinson, Kenneth A. "Análisis instrumental / Kenneth A. Rubinson, Judith F. Rubinson ; traducción, Luis Larrauri Ros ; revisión técnica Yolanda Madrid Albarrán" Madrid [etc.] : Prentice-Hall, 2000: 220-229.
29. Rubio C, Gutiérrez AJ, Martín-Izquierdo RE, Revert C, Lozano G y Hardisson A. El plomo como contaminante alimentario, Revista de Toxicología 1994, (21): 72-80.
30. Secretaria de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos. Ministerio de Economía y Producción. Buenos Aires, República de Argentina. "Manzana y Pera. Perfiles productivos". (2007)
31. Skoog, D.A.; Holler F. J. y Nieman T. A." Principios de Análisis Instrumental". Ed. McGraw-Hill. Madrid, 2000: 639-656.
32. Skoog, D.A y West, D.M. "Química Analítica". 6ª edición. Ed. Mc Graw & Hill, 1995: 453-479.
33. Tastekin, M., Taştekin, M., Doğan, A., Özel, A.D., Kiliç, E. "A new solid-state ion-selective electrode sensitive to Pb(II) ions" Reviews in Analytical Chemistry 28 (1)(2009), pp. 51-65.

34. Upreti Praveen; Metzger Lloyd E.; Bühlmann Philippe, Glass and polymeric membrane electrodes for the measurement of pH in milk and cheese, 2004; 63(1): 139-148.
35. Wood R. "Cómo validar métodos analíticos" trends in analytical chemistry, 1999. 18:624-632.

BIBLIOGRAFÍA ELECTRÓNICA

36. Agency for Toxic Substances & Disease Registry. Resumen de Salud Pública. Plomo (Lead), agosto de 2007. (En línea disponible en http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs13.html; accesado el 22 de abril 2013).
37. Aplicaciones analíticas, Tecnicas Instrumentales (en línea en <http://www.elergonomista.com/tecnicas/apli.htm> ; internet, accesado el 30 de abril 2013).
38. Guías Empresariales. Inicie y mejore su negocio. Secretaria de Economía. (Tomado de las redes internacionales, 9 de mayo 2013). <http://www.contactopyme.gob.mx/guiasempresariales>
39. HACCP en Jugos* Descripción del Análisis de Riesgo <http://www.alfa-editores.com/bebidas/Ago-Sep%202004/HACCP%20en%20Jugos.pdf>
(Tomado de las redes internacionales, 23 de enero 2013).
40. <http://www.aoac.org/>; internet, accesado el 23 de marzo 2013.
41. Water Treatment Solutions, LENNTECH, <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Pb.htm#ixzz0OZ5oZuZb>
(Tomado de las redes internacionales, 24 de mayo 2013).

ANEXO 1

Preparación de la disolución ajustadora de fuerza iónica para el electrodo selectivo de iones sodio a altas concentraciones

Para preparar 100 mL de disolución ajustador de fuerza iónica para el electrodo selectivo de iones sodio se requiere de una disolución de cloruro de amonio 4M y de una disolución de amoniaco 4M.

Disolución de cloruro de amonio 4M

$$(4 \text{ mol L}^{-1})(0.1 \text{ L})(53.49 \text{ g mol}^{-1}) = 21.396 \text{ g de cloruro de amonio}$$

Disolución de amoniaco 4M

$$(4 \text{ mol L}^{-1})(0.1 \text{ L})(17 \text{ g mol}^{-1}) = 6.8 \text{ g de amoniaco}$$

El ensayo de la disolución de amoniaco se encuentra al 25.8% (p/p), entonces tenemos:

$$(6.8 \text{ g de amoniaco})(100 \text{ g de disolución}/25.8 \text{ g de amoniaco})= 26.36 \text{ g de disolución}$$

La densidad de la disolución de amoniaco es de 0.9 g mL^{-1}

$$(26.36 \text{ g de disolución})(1 \text{ mL de disolución}/ 0.9 \text{ g de disolución}) = 29.26 \text{ mL de amoniaco}$$

Preparación de disoluciones estándar de sodio

Para preparar 100 mL de la disolución estándar de sodio de 1000 mg L^{-1}

$$(1000 \text{ mg L}^{-1})(1 \text{ g de sodio}/1000 \text{ mg de sodio})(58.4 \text{ g de cloruro de sodio} / 23 \text{ g de sodio})(0.1 \text{ L}) = 0.2539 \text{ g de cloruro sodio}$$

Como el cloruro de sodio tiene una pureza de 99% se realiza el ajuste al 100%

$$0.2539 \text{ g cloruro sodio} (100 / 99) = 0.2564 \text{ g de cloruro sodio.}$$

Preparación de disoluciones estándar de 10, 50, 100, 250 y 500 mg l⁻¹. a partir de una disolución estándar de 1000 mg l⁻¹ de sodio.

A cada disolución se le agrego la disolución ajustadora de fuerza iónica, en una proporción de 10:100

Con la siguiente formula se realizaron los cálculos para preparar las disoluciones estándar de sodio:

$(X \text{ mg L}^{-1} * \text{Vol. Aforo}) / (\text{Disolución estándar de } 1000 \text{ mg L}^{-1}) = \text{Cantidad de mL de la disolución estándar de } 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ requerida para preparar } 25 \text{ mL de disolución de concentración X}$

Ejemplo de cálculo:

Disolución de 10 mgL⁻¹ del ion sodio

$(10 \text{ mg L}^{-1} * 25 \text{ mL}) / 1000 \text{ mg L}^{-1} = 0.25 \text{ mL de la disolución de } 1000 \text{ mg L}^{-1}$

Preparación de disoluciones estándar de 1, 5 y 10 mg l⁻¹. a partir de una disolución estándar de 100 mg l⁻¹ de sodio.

A cada disolución se le agregó la disolución ajustadora de fuerza iónica, en una proporción de 10:100

Con la siguiente formula se realizaron los cálculos para preparar las disoluciones estándar de sodio:

$(X \text{ mg L}^{-1} * \text{Vol. Aforo}) / (\text{Disolución estándar de } 100 \text{ mg L}^{-1}) = \text{Cantidad de mL de la disolución estándar de } 100 \text{ mg L}^{-1} \text{ requerida para preparar } 25 \text{ mL de disolución de concentración X}$

Ejemplo de cálculo:

Disolución de 1 mg L⁻¹ del ion sodio

$(1 \text{ mg L}^{-1} * 25 \text{ mL}) / 100 \text{ mg L}^{-1} = 0.25 \text{ mL de la disolución de } 100 \text{ mg L}^{-1}$

Disolución de enjuague

Para preparar 100 mL de disolución de enjuague para el electrodo selectivo de iones sodio se requiere de 1 mL de disolución ajustadora de fuerza iónica llevando al aforo a 100 mL, con agua desionizada

Preparación de la disolución ajustadora de fuerza iónica para el electrodo selectivo de ion plomo a altas concentraciones

Para preparar 25 mL de disolución de ajustadora de fuerza iónica de ion plomo
Para 100mL se requieren 80.25 g de perclorato de sodio, entonces para 25 mL requiero de:

$$\frac{80.25 \text{ g de perclorato de sodio}}{100 \text{ mL de disolución de perclorato de sodio}} = \frac{X \text{ g de perclorato de sodio}}{25 \text{ mL de disolución de perclorato de sodio}}$$

$$X \text{ g de perclorato de sodio} = \left[\frac{80.25 \text{ g de perclorato de sodio}}{100 \text{ mL de disolución de perclorato de sodio}} \right] 25 \text{ mL de disolución de perclorato de sodio}$$

X= 20.0625 g de perclorato de sodio

Preparación de la disolución ajustadora de fuerza iónica para el electrodo selectivo de ion plomo a baja concentración

La disolución ajustadora de fuerza iónica para el electrodo selectivo de ion plomo para bajas concentraciones se prepara en una proporción del 20% con respecto al volumen total de la disolución ajustadora de fuerza iónica inicial.

Ejemplo:

Se utiliza la disolución ajustadora de fuerza iónica de ion plomo de perclorato de sodio, preparado inicialmente para alta concentración.

Volumen final a preparar 50 mL de disolución ajustadora de fuerza iónica de iones plomo para baja concentración.

$$50 \text{ mL disolución ajustadora} = \frac{X \text{ mL disolución ajustadora}}{20 \%}$$
$$\frac{50 \text{ mL disolución ajustadora}}{100 \%}$$

$$X \text{ mL disolución ajustadora} = \left[\frac{20\%}{100\%} \right] 50 \text{ mL disolución ajustadora}$$

X= 10 mL de disolución ajustadora de fuerza iónica de plomo para alta concentración

Preparación de disoluciones estándar para el electrodo selectivo de iones plomo

Disolución de 1000 mg L^{-1} del ion plomo

Para preparar 50 mL de la disolución estándar de ion plomo de 1000 mg L^{-1}

$(1000 \text{ mg L}^{-1})(1 \text{ g de plomo} / 1000 \text{ mg de plomo})(58.4 \text{ g perclorato de plomo} / 207.2 \text{ g de plomo}) (0.05 \text{ L}) = 0.09799469 \text{ g de perclorato de plomo}$

Como el perclorato de plomo tiene una pureza de 98% se realiza el ajuste al 100% $0.09799469 \text{ g de perclorato de plomo} (100/98) = 0.99994583 \text{ g de perclorato de plomo}$.

Preparación de disoluciones estándar de 10 mg L^{-1} . a partir de una disolución estándar de 1000 mg L^{-1} de plomo.

A cada disolución se le agrego el ajustador de fuerza iónica, en una proporción de 2:100

Disolución de 10 mg L^{-1} del ion plomo

$(10 \text{ mg L}^{-1} * 25 \text{ mL}) / 1000 \text{ mg L}^{-1} = 0.25 \text{ mL de la disolución estándar de } 1000 \text{ mg L}^{-1}$

Solución de metanol-formaldehído

Para preparar la solución de metanol-formaldehído se requieren 3 gotas de formaldehído al 37% por cada 1 L de metanol grado reactivo, y se adiciona a las muestras en una proporción de 1:1

Se prepararon solo 333.3 mL de metanol con una gota de formaldehído.

ANEXO 2

Estudio para plomo a baja concentración y diferentes pH

Con las disoluciones de hidróxido de sodio a concentración de 1M y 2M se realizaron los ajustes de las matrices de las disoluciones y de las muestras reales a manera de que no se incrementara el volumen más de 1mL

Mediciones realizadas a pH 7

Tabla 2. Mediciones obtenidas a pH 7 para concentraciones bajas de plomo en $\mu\text{g L}^{-1}$.

Vol. agregado de una disolución de concentración de 1 mg L^{-1}	Concentración en mg L^{-1}	$\text{Log}[\text{mg L}^{-1}]$	E(mV)
0.5	0.02	-1.6989	-344.2
0.5	0.038	-1.4202	-344.5
1.0	0.077	-1.1135	-343.4
1.0	0.113	-0.9469	-342.3

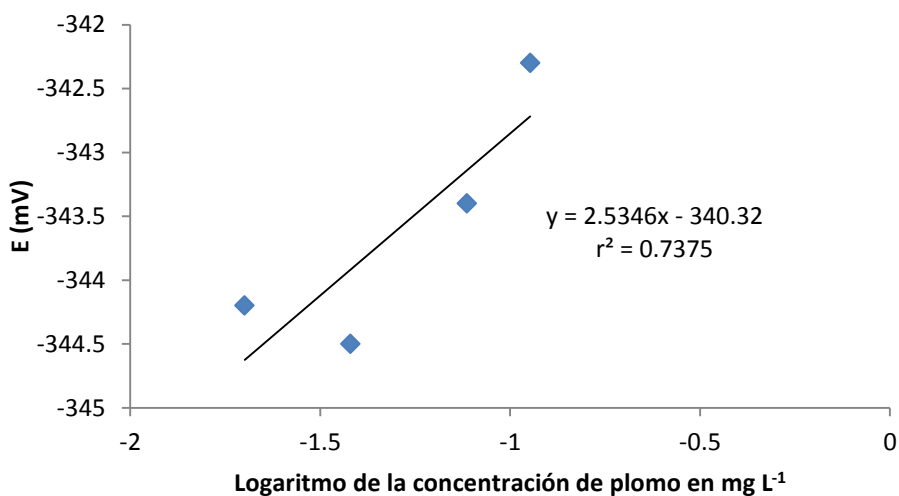


Figura 24. Curva estándar de plomo a pH 7 en concentraciones bajas de plomo [$\mu\text{g L}^{-1}$]

A pH 7 se observa que la linealidad del sistema es menor a lo establecido por el criterio de validación para métodos analíticos el cual nos dice que el valor de r^2 debe ser mayor a 0.9800 y en cuanto a la pendiente, las mediciones a bajas concentraciones son delicadas se pueden adoptar criterios menos estrictos, lo que se espera es que se tenga una buena linealidad y que sea reproducible, en este caso no es reproducible.

Mediciones realizadas a pH 8.

Tabla 2.1. Mediciones obtenidas a pH 8 para bajas concentraciones de plomo en $\mu\text{g L}^{-1}$

Vol agregado de una disolución de concentración de 1 mg L^{-1}	mg L^{-1}	$\text{Log} [\text{mg L}^{-1}]$	E(mV)
0.5	0.02	-1.69897	-364.6
0.5	0.038	-1.42021	-360.9
1.0	0.077	-1.11350	-354.6
1.0	0.113	-0.94692	-352.6

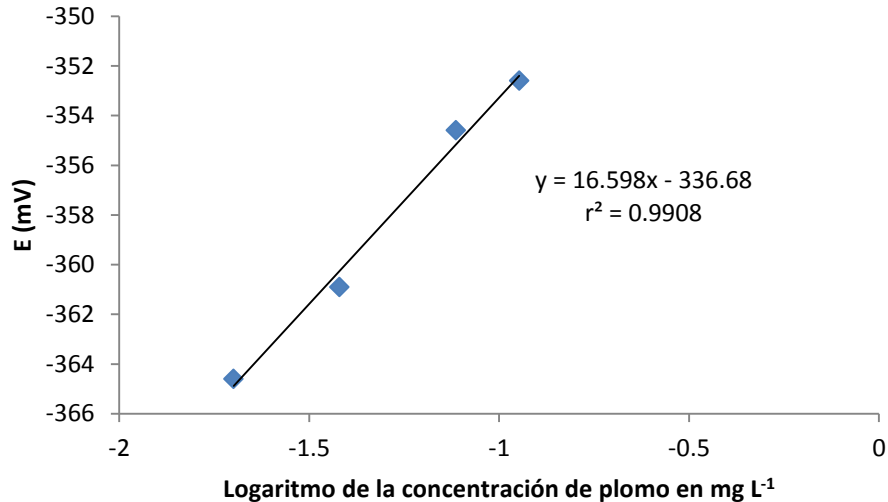


Figura 25. Curva estándar de plomo pH 8 en concentraciones bajas de plomo [$\mu\text{g L}^{-1}$]

A pH 8 se observa que la linealidad del sistema se encuentra dentro de lo establecido por el criterio de validación para métodos analíticos el cual nos dice que $r^2 > 0.9800$ y en cuanto a la pendiente las mediciones a bajas concentraciones son delicadas se pueden adoptar criterios menos estrictos, a este pH se tiene buena linealidad y es reproducible.

Mediciones realizadas a pH 9

Tabla 2.2. Mediciones obtenidas a pH 9 para bajas concentraciones de plomo [$\mu\text{g L}^{-1}$]

Vol agregado de una disolución de concentración de 1 mg L^{-1}	mgL^{-1}	$\text{Log} [\text{mgL}^{-1}]$	E(mV)prom
0.5	0.02	-1.6989	-376
0.5	0.038	-1.4202	-358.9
1	0.077	-1.1135	-355
1	0.113	-0.9469	-351.83

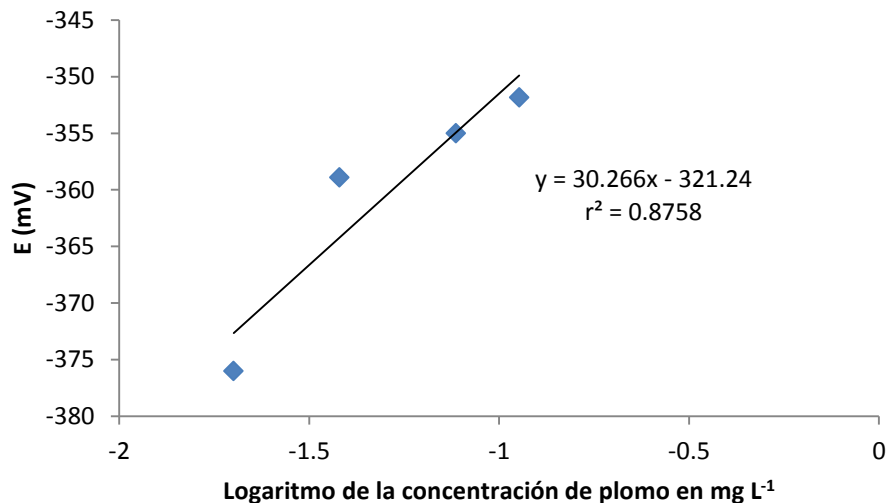


Figura 26. Curva estándar para pH 9 a bajas concentraciones de plomo en $\mu\text{g L}^{-1}$

A pH 9 se observa que la linealidad del sistema es menor a lo establecido por el criterio de validación para métodos analíticos el cual nos dice que $r^2 > 0.9800$ y en cuanto a la pendiente las mediciones a bajas concentraciones son delicadas se pueden adoptar criterios menos estrictos, lo que se espera es que se tenga una buena linealidad y que sea reproducible, en este caso no es reproducible.

Después de obtener los resultados a diferentes pH se trabajó con el pH 8, que fué el que mostro una mejor linealidad y reproducibilidad con las disoluciones estándar para la curva promedio estándar de plomo a muy bajas concentraciones

ANEXO 3

La precisión del método analítico se expresa como la desviación estándar ecuación (1) sobre el promedio de las mediciones obtenidas por 100 o coeficiente de variación ecuación (2).

$$\text{Desviación estándar} = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}} \dots\dots\dots(1)$$

Donde

\sum es igual a la suma de las diferencias de las medidas obtenidas menos el promedio al cuadrado

N es el número de mediciones obtenidas en una serie de datos

$$\text{El coeficiente de variación} = \frac{S}{\bar{x}} * 100 \dots\dots\dots(2)$$

Donde

S es la desviación estándar obtenida

\bar{x} es el promedio de las medidas obtenidas

Los intervalos de confianza se obtuvieron con los valores promedio de las mediciones y se obtuvieron con la formula (3):

$$\text{Intervalo de confianza} = \frac{\bar{x} \pm t(n-1)S}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots(3)$$

Donde \bar{x} es el promedio obtenido para la pendiente o la ordenada o bien el r^2 , $t(n-1)$ es la t de student con un grado de libertad de 2 con un intervalo de confianza al 95 % que es el más usual para datos estadísticos analíticos [8,15].

También se determinó a concentración de la disolución de 1, 25 y 150 mgL⁻¹ para adiciones estándar con la fórmula que se establece en el manual [12] del electrodo de sodio, para adiciones estándar, la cual nos dice la concentración de la muestra está dada por la ecuación (4):

$$C_{muestra} = \frac{p}{[(1+p)10^{\Delta E/S}] - 1} \cdot C_{estandar} \dots\dots\dots(4)$$

Donde:

$C_{muestra}$ = concentración de la muestra

$C_{estandar}$ = concentración del estándar

ΔE = cambio del potencial en mV

S = pendiente de la gráfica promedio

$$p = \frac{\text{volumen estándar}}{\text{volumen muestra}}$$

Nota: Se tomó en cuenta el promedio de la medición del estándar externo para la fórmula en el cambio de potencial (ΔE) ya que es la lectura inicial sin adiciones menos la lectura final de las adiciones que se realizaron 5 incrementos de 10 mg L⁻¹ para las disoluciones estándar de 25 y 150 mg L⁻¹, mientras que para la disolución estándar de 1 ppm se hicieron 5 incrementos de 1 mg L⁻¹, es decir, como lo que se encuentra en la Tabla 3:

Tabla 3. Incrementos realizados en una disolución estándar

mg L ⁻¹	Vol. agregado de una disolución de 100 mg L ⁻¹	E(mV)
1	0	-183.6
2	0.25	-175.5666
3	0.5	-168.8666
4	0.75	-163.8
5	1	-159.5666

Ejemplo del cálculo con la ecuación (4):

$$C_x = \frac{\frac{1.25}{25}}{\left[\left(1 + \frac{1.25}{25} \right)^{(-193.45555) - (-159.15555) / 51.611} \right] - 1} \bullet 100$$

$$C_{muestra} = 2 \text{ mg L}^{-1}$$

Tabla 3.1 Resultados obtenidos para las disoluciones estándar con adiciones estándar

Disolución conocida con una concentración en mg L ⁻¹	Concentración promedio medida en mg L ⁻¹ por el método de adiciones estándar
1	2
25	24
150	153