



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"

ESTUDIO COMPARATIVO EN LA DETERMINACION DE
SODIO, POTASIO Y CALCIO, EN SOLUCIONES DE GRAN
VOLUMEN (SOLUCIONES HARTMANN, RINGER), POR
ABSORCION ATOMICA Y FLAMOMETRIA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A:

MARIA FELIX ELENA ACEVES HERRERA

DIRECTOR DE TESIS:

M. EN C. ARNULFO G. ROMERO USCANGA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. MEX.

1 9 8 6



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	Pág.
CAPITULO I	
INTRODUCCION	1
OBJETIVO	3
CAPITULO II	
GENERALIDADES	4
2.1 CONCEPTOS TEORICOS	4
2.2 INSTRUMENTACION DE ABSORCION ATOMICA	6
2.3 INTERFERENCIAS EN ABSORCION ATOMICA	20
2.4 INSTRUMENTACION DE EMISION DE FLAMA	23
2.5 INTERFERENCIAS EN EMISION DE FLAMA	26
CAPITULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA	28
3.1.1 DETERMINACION DE SODIO	28
3.1.2 DETERMINACION DE POTASIO	30
3.1.3 DETERMINACION DE CALCIO	32
3.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISION DE FLAMA	35
3.2.1 DETERMINACION DE SODIO	35
3.2.2 DETERMINACION DE POTASIO	36
3.2.3 DETERMINACION DE CALCIO	38
3.3 DETERMINACION DE LOS ELEMENTOS EN LA SOLUCION - PATRON	40
3.4 RESULTADOS	41
CAPITULO IV	
DISCUSION Y CONCLUSIONES	66
CONCLUSIONES GENERALES	75

	Pág.
COMENTARIOS	76
ANEXOS	77
BIBLIOGRAFIA	83

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

La deshidratación es frecuentemente una complicación de las alteraciones gastrointestinales, pero no solo ocurre en ellas.

Otras enfermedades en las cuales la deshidratación es un -- problema son: Diabetes Mellitus, Enfermedad de Addison, Uremia, Fístulas, etc.; de igual forma se presenta en Intervenciones Qui rúrgicas y Quemaduras Intensas.

La deshidratación no implica solamente alteraciones en el -- equilibrio del agua, sino que va acompañada de alteraciones en -- los electrolitos como son: Na^+ , K^+ y Ca^{2+} .

En estos casos las soluciones en gran volumen (ya sea por -- vía oral o parenteral), adquieren gran importancia para el mante nimiento de los líquidos y electrolitos corporales. Dado que el suministro de agua y electrolitos deben hacerse en cantidades -- proporcionales, resulta muy importante la cuantificación de ---- electrolitos contenidos en estas soluciones.

Entre los métodos para la cuantificación de electrolitos te nemos los volumétricos, los electroquímicos y la espectroscopía, la cual incluye la espectroscopía de Absorción Atómica y la es-- pectroscopía de Emisión de Flama.

Recientemente el método de espectroscopía de Absorción Ató-- mica es el que ofrece las mejores características de rapidez, re producibilidad, especificidad y la más baja dispersión de valo--

res, para la determinación de estos elementos inorgánicos. Sin embargo, a pesar de todas las ventajas de este método, tiene los inconvenientes que son: Costo y Mantenimiento del equipo.

Por ésta razón se consideró de gran utilidad tratar de definir experimentalmente y con los recursos disponibles en el Laboratorio Nacional de Referencia de la Secretaría de Salud, cuál método alternativo podría aplicarse a la determinación de dichos electrolitos.

Haciendo consideraciones de uso práctico, como la posibilidad de contar con todos los materiales necesarios y buscando un método que ofreciera la menor complejidad posible, se eligió como método alternativo la espectroscopía de Emisión de Flama.

Por otra parte resultó de suma importancia, dentro de la metodología científica, la interpretación de resultados con una buena base estadística.

O B J E T I V O

En el presente trabajo se plantea la comparación estadística de los resultados obtenidos en la cuantificación de metales (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}), por los métodos de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) y Espectroscopía de Emisión de Flama (EEF); con la finalidad de verificar cuál es la variación que existe en un método con respecto al otro.

CAPITULO II

GENERALIDADES

2.1 CONCEPTOS TEORICOS

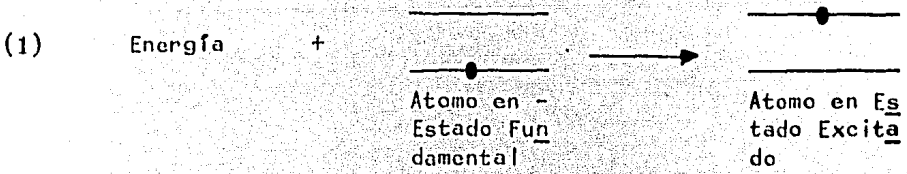
La absorción atómica es un método analítico que se basa en la absorción de la luz visible y ultravioleta por átomos en estado gaseoso. La conversión de la muestra a vapor atómico, se logra rociando una solución a la flama. Como fuente luminosa se emplea generalmente una lámpara de cátodo hueco que contiene al elemento que se va a determinar.

Los átomos de este elemento en la flama absorben precisamente a la misma longitud de onda que emite la fuente luminosa.

La absorción atómica es esencialmente el procedimiento opuesto a la espectroscopía de emisión de flama. Aunque la muestra se rocía a una flama en ambos métodos, el método de emisión de flama se basa en la "Emisión de Luz por Átomos Excitados en la Flama", (este proceso se ilustra en la Fig. 1.1); en tanto que la absorción atómica se basa en la "Absorción de la Luz por Átomos en Estado Fundamental", (este proceso se ilustra en la Fig. 1.2).

Análisis Cuantitativo de Absorción Atómica.- La espectroscopía de absorción atómica, en ciertos intervalos de concentración, cumple con la Ley de Beer, la cual establece que la absorción de una muestra es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes, bajo ciertas condiciones instrumentales.

EXCITACION



EMISION

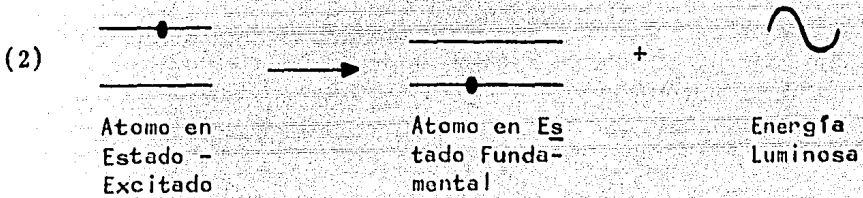


Fig. 1. 1

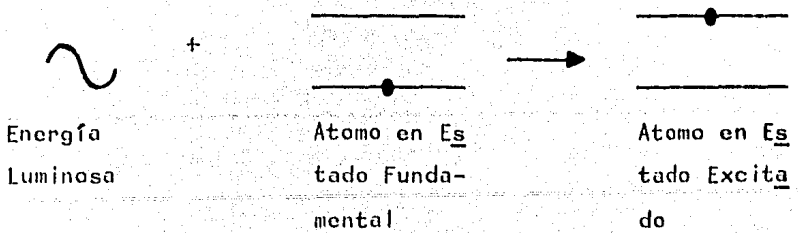


Fig. 1. 2

Esto puede definirse como:

$$A = abc$$

Donde "A" es la absorbancia, "a" es el coeficiente de absor_{ti}vidad molar, el cual es constante y característico para la especie que absorbe, "b" es la longitud del paso de luz ocupado -- por la celda de absorción y "c" es la concentración de las especies absorbentes.

Esta proporcionalidad directa se utiliza en absorción atómi_{ca} para realizar el análisis cuantitativo del elemento problema.

Si se grafica la absorción de las soluciones de concentra-- ción conocida contra la concentración de dichas soluciones, se -- obtendrá una curva de calibración. Después de que se ha estable cido la curva de calibración, se puede medir la absorbancia de -- las soluciones problema e interpolar dicha absorbancia en la cur_{va} de calibración para obtener la concentración de estas solucio_{nes}. En instrumentos modernos la calibración se puede hacer en el mismo instrumento para obtener así, la concentración directa_{mente}. (15).

2.2 INSTRUMENTACION DE ABSORCION ATOMICA

Para que se pueda llevar a cabo un análisis por absorción - atómica es necesario tener un sistema por el cual se pueda atomi_{zar} en una flama la muestra problema, para proporcionar la pobla_{ción} de átomos en estado fundamental y poder atravesarla con una radiación emitida del elemento a analizar.

El sistema de Absorción Atómica tiene los siguientes componentes:

2.2.1 La Fuente de Radiación Primaria

2.2.1.1 Lámpara de Cátodo Hueco

2.2.1.2 Lámparas Multielementales

2.2.1.3 Lámpara de Descarga sin Electrodo

2.2.2 El Sistema de Preamplificación Óptica.- Por el cual la radiación proveniente de la fuente es enfocada, primero al centro del atomizador y después a la ventanilla de entrada al sistema monocromador.

2.2.3 El Quemador

2.2.4 El Monocromador

2.2.5 El Detector

Este sistema se muestra en la Fig. 2.1

2.2.1 Fuente de Radiación Primaria

2.2.1.1 Lámpara de Cátodo Hueco

La mayoría de los espectrofotómetros de absorción atómica utilizan como fuente de radiación primaria, a las lámparas de cátodo hueco. Estas lámparas proveen el espectro atómico lineal del elemento del cual está fabricado el cátodo hueco de la lámpara. La Fig. 2.2 muestra cómo está ---

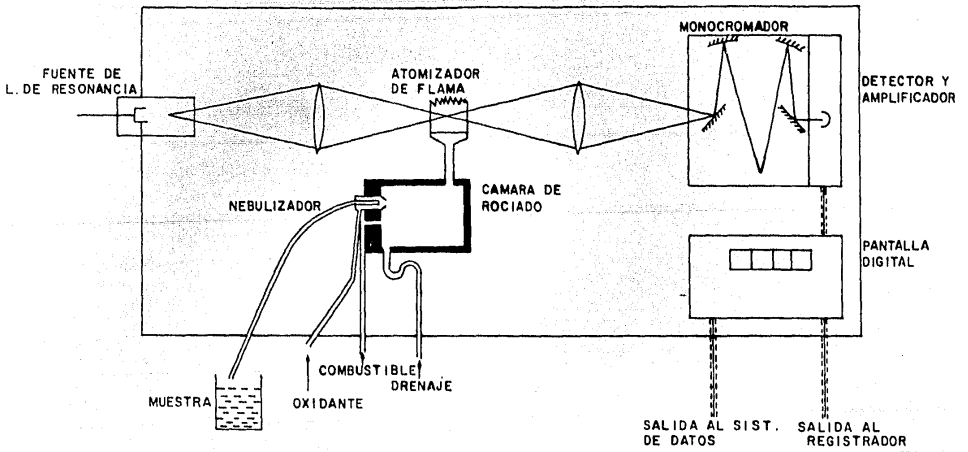


Fig. 2.1.- SISTEMA COMUN PARA ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA DE FLAMA

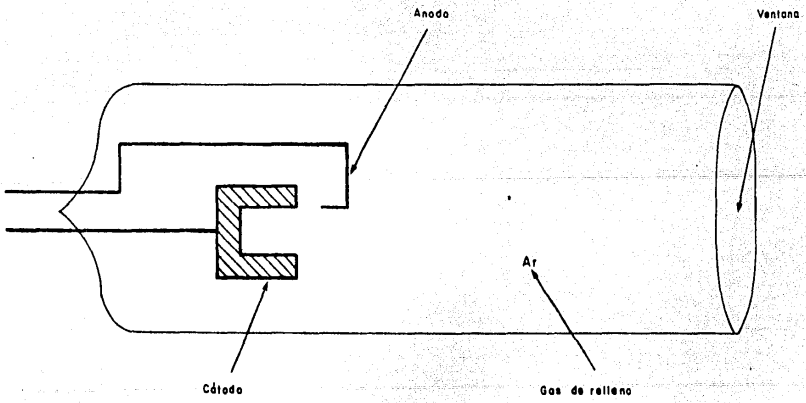


Fig. 2.2.- LAMPARA DE CATODO HUECO .

construida una lámpara de cátodo hueco.

El cátodo de la lámpara es un cilindro hueco, cuyo espectro debe producirse. El ánodo y el cátodo se encuentran en un cilindro de vidrio sellado y lleno con un gas, ya sea de argón o neón. Al extremo del cilindro se ha fundido una ventana transparente a la radiación emitida.

Cuando se aplica un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo, algunos de los átomos del gas de relleno se ionizan. Los iones cargados positivamente se aceleran a través del campo eléctrico y colisionan con el cátodo cargado negativamente desalojando átomos metálicos individuales del mismo en un proceso llamado "Desalojo". Los átomos de metal desalojados son entonces excitados para la emisión, por los impactos subsecuentes que tienen con más iones del gas de relleno.

El proceso de emisión está ilustrado en la Fig. 2.3

2.2.1.2 Lámparas Multielementales

Las lámparas multielementales son aquellas en las que sus cátodos están fabricados por más de un elemento. Su uso ha sido apoyado en el supuesto ahorro económico que representan comparado con las lámparas unielementales, aunque en realidad esto es difícil de comprobar, ya que al estar determinando uno de los elementos, los otros también están siendo desalojados del cátodo. Esto, representa una disminución en la vida de la lámpara con --

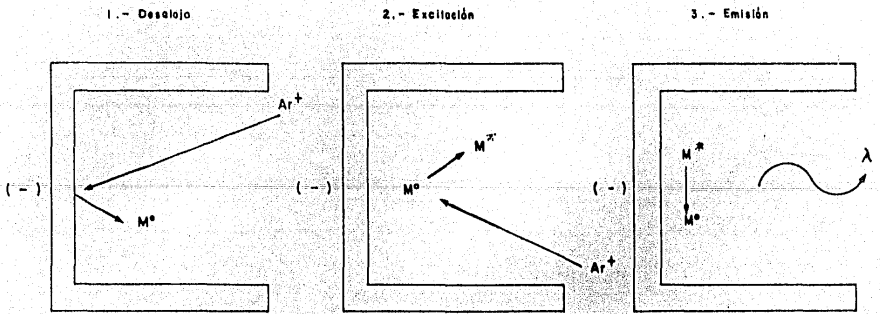


Fig. 2.3.- PROCESOS EN LA LAMPARA DE CATODO HUECO

respecto a todos los elementos que lo constituyen. Es importante hacer notar que existen fuertes restricciones, tanto desde el punto de vista espectral como de su fabricación, con respecto a los elementos que puedan construir un cátodo multielemental.

El uso de lámparas multielementales se hace muy conveniente en los casos en los que no se cuenta con un carrusel de lámparas en el espectrofotómetro, ya que en este caso el utilizar una lámpara multielemental, se ahorraría tiempo en el calentamiento de la misma y en su montaje en el espectrofotómetro.

2.2.1.3 Lámpara de Descarga sin Electrodo

La relativa desventaja de las lámparas de cátodo hueco con respecto a la baja intensidad de las líneas de resonancia de elementos volátiles, se ha resuelto con el diseño de lámparas de descarga sin electrodo.

Estas lámparas están constituidas por un tubo de cuarzo sellado de 3-8 cm. de largo, el cual contiene algunos miligramos de una sal metálica del elemento a analizar. El tubo está lleno de un gas inerte. La energía de excitación necesaria para la descarga se obtiene por radio-frecuencia.

Este tipo de lámparas son altamente recomendables para análisis rutinarios de elementos volátiles.

2.2.2 Sistema de Preajuste Optico

Sistema de Haz Único y Haz Doble.- El sistema de preajuste óptico mostrado en la Fig. 2.4 es característico para un espectrofotómetro de haz único. Se le llama de un solo haz, porque todas las medidas se basan en la variación de la intensidad de luz en un solo haz.

Aunque las lámparas de cátodo hueco y las de descarga sin electrodos emitan durante largos periodos una intensidad de luz bastante estable, éstas no están libres de sufrir variaciones en su intensidad.

Estas variaciones en intensidad de las lámparas -- pueden ser resueltas en gran parte empleando un sistema de preajuste óptico de doble haz. En la mayoría de estos sistemas el rayo de luz proveniente de la fuente, -- cae a un espejo rotatorio antes de pasar a través de la flama. Esto trae como consecuencia que el rayo se vea dirigido alternativamente a través de la flama y por -- fuera de la flama.

Después de la flama los dos rayos son recombinados como se muestra en la Fig. 2.5 En el detector las señales correspondientes a cada rayo se dividen, amplifican y comparan por medio de un circuito-puente.

La señal fuera de balance que se obtiene es entonces compensada electrónicamente y convertida en absorbancia.

2.2.3 El Quemador

En este sistema, la solución de la muestra se aspira a través de un nebulizador que genera un aerosol fino dentro de una cámara de mezcla. Aquí el aerosol de la muestra se mezcla con los gases combustibles y oxí--

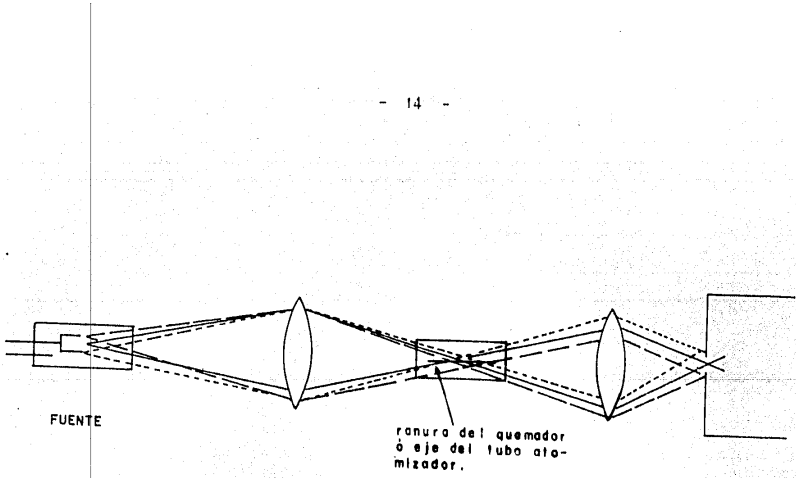


Fig. 24. - PLANTA DEL SISTEMA OPTICO DEL ANCHO DE BANDA ESPECTRAL DE HAZ SENCILLO.

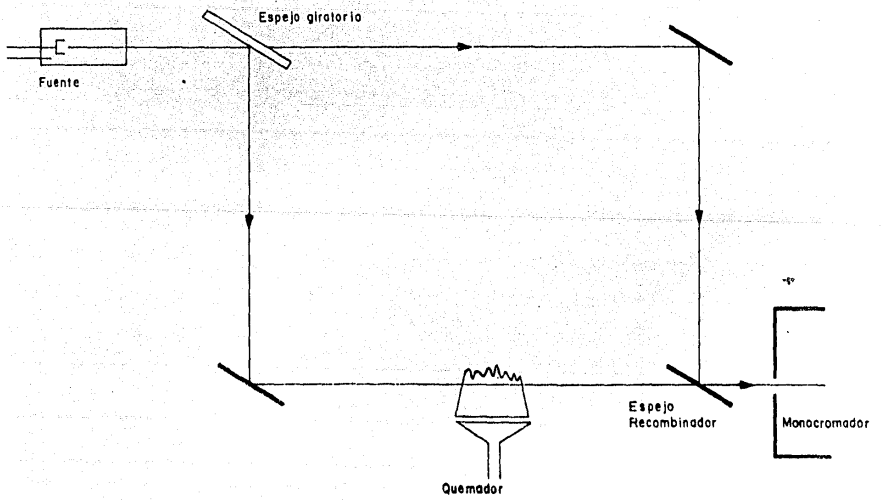


Fig. 2.5.- SISTEMA OPTICO BASICO DE DOBLE HAZ.

dante y luego se lleva al cabezal del quemador en donde ocurre la combustión y atomización de la muestra.

El aerosol generado en el nebulizador, está formado por gotitas de diferente tamaño al ser introducido a la cámara de pre-mezcla. El diseño de la cámara es tal, que las gotas con diámetro mayor a 5 μm ., caen al fondo de la cámara, de donde son removidos del sistema a través de un drenaje.

El drenaje utiliza una trampa de líquido para prevenir que los gases de combustión escapen a través de él.

Para obtener una óptima nebulización es recomendable contar con un nebulizador ajustable. El nebulizador por lo general está construido de acero inoxidable, aunque éste puede ser atacado cuando se trabaja con agentes corrosivos, por lo que se recomienda en tales casos usar nebulizadores construidos de aleaciones de platino o tántalo.

Los cabezales del quemador se construyen de titanio para darles una resistencia extrema al calor y a la corrosión. Estos tienen diferentes formas geométricas dependiendo del tipo de flama con el que se va a trabajar.

Para el caso de mezcla de aire-acetileno se recomienda el cabezal con una sola ranura de 10 cm. de longitud. Para muestras con alto contenido de sólidos disueltos, se recomienda un cabezal de tres ranuras.

Cuando se emplea una flama de óxido nitroso-acetileno, se requiere un cabezal con una sola ranura de 5 cm. de longitud. En la Fig. 2.6 se muestra una vista

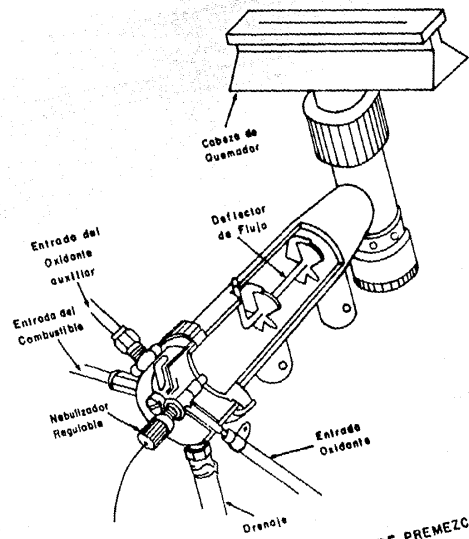


Fig. 2.6 - SISTEMA DEL QUEMADOR DE PREMEZCLA

interna de un sistema de quemador para absorción atómica.

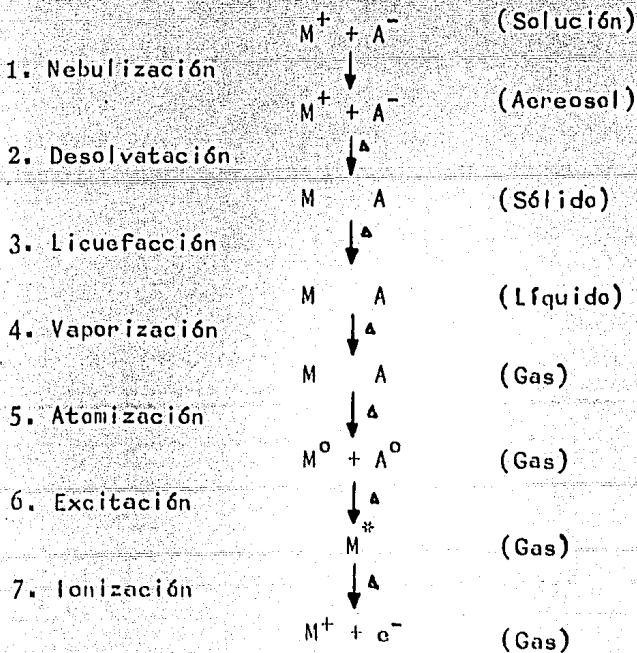
Por lo que respecta a la flama, se emplea para la transformación de la muestra de un estado líquido a un estado gaseoso y para la descomposición del compuesto molecular del elemento investigado hacia átomos individuales.

Los dos requisitos principales de una flama son: - Que tenga la temperatura adecuada y que su espectro no interfiera con el elemento a analizar.

En la flama se notan tres zonas que son: Cono Interno, Zona de Reacción y Zona Exterior.

Siempre se debe de buscar, que la radiación de la lámpara pase por la zona media, para lo cual se ajusta la altura del quemador.

En la flama ocurre el siguiente proceso:



Puesto que la energía de flama es responsable de la producción de las especies que absorben, la temperatura de la flama es un parámetro importante que gobierna el proceso de la flama.

En la siguiente tabla se presenta una lista de las temperaturas de algunas de las llamas más utilizadas en absorción atómica. Las llamas más frías están sujetas a más problemas de interferencias, provenientes de la insuficiencia de energía para una completa atomización.

TEMPERATURAS DE LLAMAS DE PRE-MEZCLA

Oxidante - Combustible	°C
Aire - Metano	1875
Aire - Gas Natural	1700-1900
Aire - Hidrógeno	2000-2050
Aire - Acetileno	2125-2400
N ₂ O - Acetileno	2600-2800

2.2.4 Monocromador

La función del monocromador es la de seleccionar la línea de resonancia de trabajo de las otras líneas que están cerca de ella, éstas últimas pueden provenir del gas relleno.

Por lo tanto el monocromador debe ser capaz de separar las líneas de resonancia de cualquier espectro que llegue a la ventanilla de entrada, independientemente de la complejidad de éste.

Esta resolución del espectro dependerá en gran me-

dida del tipo de lámpara utilizada y del análisis a realizar. El problema de resolución se acentúa bastante -- cuando se utilizan lámparas multielementales, pero en general un monocromador debe ser capaz de separar dos líneas que se encuentren por lo menos a 0.1 nm. una de otra trabajando con la menor abertura de la ventanilla de entrada al sistema.

2.2.5 Detector

El uso del fotomultiplicador como detector en el espectrofotómetro de absorción atómica es casi universal. Este contiene un número de superficies fotoemisoras, conectadas a un amplificador de señal. Los electrones liberados en la primera superficie por el impacto de la radiación incidente, son acelerados por la diferencia de potencial existente entre ésta y la segunda superficie, -- donde gran parte de la energía adquirida se emplea en la liberación de un número mayor de electrones, los cuales a su vez, son acelerados hacia la superficie siguiente; después de nueve etapas de amplificación se pasan al ánodo y de éste a un medidor. (7), (12) y (14).

2.3 INTERFERENCIAS QUE SE PRESENTAN EN ABSORCIÓN ATÓMICA

2.3.1 Interferencias Químicas

Este tipo de interferencias se debe a la formación de compuestos termoestables. Si la muestra problema contiene uno o varios componentes que puedan formar compues

tos termoestables con el elemento a analizar, entonces se tendrá una interferencia química, ya que dicho compuesto no será disociado en la flama y por lo tanto el elemento a analizar no será detectado.

El efecto del fosfato sobre el calcio, es un ejemplo de interferencia química, ya que el fosfato de calcio no se disocia completamente en una flama aire-acetileno, por lo tanto al aumentar la concentración de fosfatos, la absorbancia debida al calcio disminuye, dando resultados falsos.

Existen dos formas de proceder con este problema: -- Una consiste en añadir un exceso de otro elemento que forme preferentemente un compuesto termo-estable con la interferencia, liberando así el elemento de interés. (En el caso del calcio se añade lantano, el cual se enlaza al fosfato y deja libre al calcio, pudiendo entonces medir la absorbancia del mismo).

La otra forma consiste, en utilizar una flama más caliente para lograr disociar el compuesto formado por la interferencia y el elemento, eliminando así la necesidad de añadir lantano a la muestra. La flama de oxido nitroso-acetileno, es considerablemente más caliente que la del aire-acetileno, por lo que puede ser utilizada para eliminar la interferencia química.

2.3.2 Interferencia por Ionización

Si al átomo en estado fundamental se le aplica energía adicional suficiente, el electrón de valencia puede ser removido completamente del átomo, originando un ión.

Esto reduce la absorción atómica en la longitud de -

onda de resonancia. A este tipo de problema se le conoce como interferencia por ionización y se puede eliminar añadiendo un exceso de un elemento que sea fácilmente ionizable, lo que originará un gran número de electrones libres en la flama, que favorecerá que el ión -- del elemento regrese a su estado fundamental.

2.3.3 Interferencia de Matriz

En el efecto de matriz influye el número de átomos que realmente entran al paso de la línea de resonancia, y es producido generalmente por las diferentes propiedades fisicoquímicas de las soluciones standard y muestras. Por ejemplo, la viscosidad afecta la velocidad de alimentación de las muestras al nebulizador y la tensión superficial el tamaño de la gota formada y por lo tanto la eficiencia del nebulizador. Esto hace necesario el igualar los standards con la muestra antes de realizar el análisis.

2.3.4 Absorción de Fondo

Las formas moleculares no disociadas de los materiales de la matriz pueden tener espectros de absorción muy amplios, o bien las partículas sólidas en la flama, son capaces de dispersar la luz en una gran gama de longitudes de onda.

Cuando ésta absorción no específica se sobrepone a la longitud de onda de absorción atómica del elemento, se dice que existe una absorción de fondo.

Para compensar este problema se debe medir la absorción de fondo y restarla de la absorción total, medi

da para determinar la señal de la absorción atómica.

2.4 INSTRUMENTACION DE EMISION DE FLAMA

Los componentes básicos de un fotómetro de flama son:

2.4.1 Reguladores de Presión de Gas

2.4.2 Atomizador

2.4.3 Quemador

2.4.4 Sistema Optico

2.4.5 Detector Fotosensible

Este sistema se muestra en la Fig. 2.7

2.4.1 Reguladores de Presión de Gas

La mayoría de las flamas se produce por combustión de una mezcla de gas combustible y oxígeno.

Para que la flama tenga las características apropiadas, es necesario mezclar los gases en proporciones correctas y mantener una velocidad de flujo apropiado. La regulación se efectúa mediante válvulas de doble diafragma, reguladores de presión como un manómetro y medidores de flujo.

2.4.2 Atomizador

El propósito del atomizador es absorber la muestra y dispersarla en la flama, a una velocidad constante y reproducible. Debe ser muy preciso, ya que la exactitud y precisión de los análisis en espectrofotometría de flama depende de que a la flama llegue siempre una can-

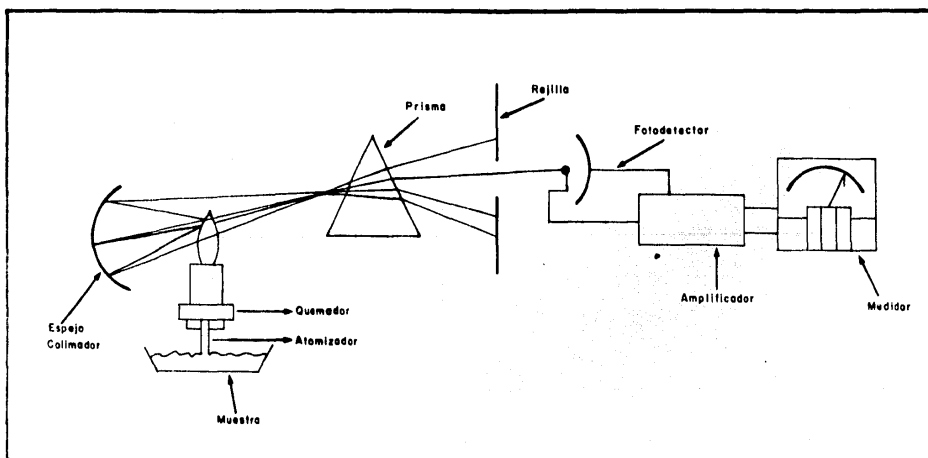


Fig. 2.7.- SISTEMA COMUN PARA ESPECTROFOTOMETRO DE EMISION DE FLAMA .

tividad constante de la muestra.

2.4.3 Quemador

El requerimiento principal de un quemador es que cuando se le proporcione el combustible y el aire a presiones constantes, debe producir una flama estable. El fotómetro de flama cuenta con una chimenea que rodea a la flama para protegerla de las corrientes de aire.

Existen dos tipos de quemadores: Uno es el de consumo total y de premezclado. En el primero el gas combustible, el gas oxidante y la muestra se hacen pasar por canales separados que convergen en el sitio en que la flama emerge, produciendo una flama turbulenta.

El quemador de premezclado produce una flama más estable y con menor señal de fondo. En este caso, la muestra y los dos gases se mezclan antes de entrar a la flama.

2.4.4 Sistema Optico

La función del sistema óptico es coleccionar la luz de la parte más estable de la flama y volverla monocromática para después enfocarla en la superficie de un detector fotosensible.

Frecuentemente se coloca un espejo cóncavo atrás de la flama con el centro de su curvatura hacia la flama, de esta manera, la intensidad de la luz emitida casi se duplica. Es importante enfocar los espejos y lentes de tal manera, que la luz sea distribuida sobre toda la superficie del detector.

Los fotómetros de flama más baratos emplean un fil-

tro de absorción para seleccionar la banda espectral deseada. Esta luz incide sobre un fototubo y se convierte en corriente eléctrica, que se amplifica y mide.

Generalmente los instrumentos de éste tipo sólo pueden emplearse para determinar: Sodio, litio, potasio y en ocasiones calcio.

Los instrumentos más complicados contienen un -- prisma o un monocromador de red, una rendija de entrada estrecha que proporciona una mejor resolución y -- circuitos de detección más sensibles.

2.4.5 Detector

El fotomedidor de flama puede utilizar cualquier aparato fotosensible como detector de la energía radiante, siempre y cuando tenga una respuesta en la -- parte del espectro que se vaya a emplear y sea su sensibilidad lo suficientemente alta para el caso particular que se vaya a analizar. (3), (4), (10) y (15).

2.5 INTERFERENCIAS QUE SE PRESENTAN EN FOTOMETRIA DE FLAMA

2.5.1 Interferencias por ionización

Si al átomo se le aplica suficiente energía, disminuye el número de átomos neutros que pueden ser -- excitados, con el resultado de que la intensidad del espectro atómico se debilita.

Esta interferencia se elimina de la misma forma que en absorción atómica.

2.5.2 Interferencia Espectral

Esta interferencia prevalece especialmente cuando se emplean filtros para aislar la energía radiante deseada. El uso de monocromadores disminuye notablemente la interferencia.

2.5.3 Emisión de Fondo

La lectura de una línea y banda espectral siempre incluye cualquier contribución de la flama y de la muestra matriz. La forma por medio de la cual se maneja la corrección para la lectura del fondo depende del comportamiento del fondo y del tipo de fotómetro de flama --- empleado.

2.5.4 Autoabsorción

La energía radiante emitida puede ser absorbida por otros átomos del mismo elemento, ocasionando que dichos átomos se exciten. Este efecto se denomina "Autoabsorción", por supuesto reducirá la intensidad de las líneas espectrales del elemento. La autoabsorción se reduce - empleando soluciones más diluidas.

C A P I T U L O I I I

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Los electrolitos en estudio son el Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , formulados en soluciones electrolíticas orales.

Para su determinación se emplearon dos métodos espectrofotométricos: El de Absorción Atómica y el de Emisión de Flama.

Con el objeto de evaluar la exactitud y precisión de cada uno de los métodos, se analizó una solución patrón con cantidades conocidas de los electrolitos en estudio.

Para determinar la repetibilidad de los métodos se ensayaron 10 muestras del producto terminado en dos diferentes días.

3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

3.1.1 Determinación de Sodio

3.1.1.1 Equipo:

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin - Elmer Modelo 603.

Las condiciones de trabajo se describen en el Anexo No. 1

3.1.1.2 Reactivos:

- Solución Standard Stock de Sodio.- Se pesaron exactamente 2.542 g. de cloruro de sodio grado reactivo analítico, se transfirieron a un matraz volumétrico de un litro, se disolvió y se diluyó a volumen con agua desionizada. Esta solución contiene aproximadamente 1000 ppm. de sodio.

- Solución de Potasio.- Se pesaron aproximadamente 2.86 g. de cloruro de potasio, se transfirieron a un matraz volumétrico de un litro, se disolvió y diluyó a volumen con agua destilada. Esta solución contiene aproximadamente 1500 ppm. de potasio.

3.1.1.3 Procedimiento:

- Preparación de la Curva de Calibración.- Se pipetearon 5 ml. de la solución standard stock de sodio a un matraz volumétrico de 500 ml. y se llevó a volumen con agua destilada, de la solución resultante se pipetearon 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml. ; se colocaron en matraces volumétricos de 50 ml., para semejar los standares con la muestra se adicionaron cantidades equivalentes de las otras especies presentes en la muestra y se aforó cada matraz con la solución de potasio de 1500 ppm. Estas soluciones contienen respectivamente 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0 ppm. de sodio.
- Concentración del Producto 69.00 mg./100 ml. de sodio.
- Preparación de la muestra.- Se transfirieron 10 ml. de la muestra a un matraz volumétrico de 100 ml. y se diluyó a volumen con agua destilada, de ésta solución se pipeteó 10 ml., colocándolos en un matraz de 50 ml. y se llevó a volumen con agua destilada, se transfirieron

3 ml. de esta solución a un matraz volumétrico de 50 ml. y se diluyó con la solución de potasio de 1500 ppm.

- Procedimiento para Ajustar el Aparato:

- * Fijar las condiciones para el sodio descritas en el Anexo No. 1
- * Encender la flama del espectrofotómetro y enjuagar con agua destilada los conductos, ajustar a cero con el blanco (en este caso la solución de cloruro de potasio).
- * Optimizar todos los parámetros descritos en el manual que trae cada aparato.
- * Determinar directamente la concentración del standard y de las muestras.
- * Para obtener la curva de calibración leer los standares preparados en absorbancia.

3.1.2 Determinación de Potasio

3.1.2.1 Equipo:

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Modelo 603.

Las condiciones de trabajo se describen en el Anexo No. 1

3.1.2.2 Reactivos:

- Solución Standard Stock de Potasio.- Se pesaron exactamente 1.907 g. de cloruro de potasio grado reactivo analítico, se transfirieron a un matraz volumétrico de un litro, se disolvió y diluyó a volumen con agua desionizada. Esta -

solución contiene 1000 ppm. de potasio.

- Solución de Sodio.- Se pesó aproximadamente --- 2.542 g. de cloruro de sodio, se transfirió a un matraz volumétrico de un litro, se disolvió y diluyó a volumen con agua desionizada. Esta solución contiene aproximadamente 1000 ppm. de sodio.

3.1.2.3 Procedimiento:

- Preparación de la Curva de Calibración.- Se pipeteó 5 ml. de la solución de potasio a un matraz volumétrico de 100 ml. y se llevó a volumen con agua destilada, de esta solución se pipetearon - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml. y se depositaron en matraces volumétricos de 100 ml., para se mejorar los standares con la muestra se adicionaron cantidades equivalentes de las otras especies presentes en la muestra, a cada matraz se le adicionaron 2 ml. de la solución de sodio y se aforaron con agua destilada. Estas soluciones contienen 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 y 5.0 ppm. de potasio respectivamente.

Concentración del Producto 78.14 mg./100 ml. de potasio.

- Preparación de la Muestra.- Se transfirieron 3 - ml. de la muestra a un matraz volumétrico de 50 ml. y se llevó a volumen con agua destilada, de esta solución se tomaron 4 ml. y se colocaron en un matraz volumétrico de 100 ml., se adicionaron 2 ml. de la solución de sodio y se aforó - - -

con agua destilada.

- Procedimiento para Ajustar el Aparato:

- * Fijar las condiciones para el potasio descritas en el Anexo No. 1
- * Encender la flama del espectrofotómetro, enjuagar los conductos con agua destilada y ajustar a cero con agua destilada.
- * Optimizar todos los parámetros descritos en el manual que trae el aparato.
- * Determinar directamente la concentración de la solución standard y de las muestras.
- * Para obtener la curva de calibración leer los standares preparados en absorbancia.

3.1.3 Determinación de Calcio

3.1.3.1 Equipo:

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Modelo 603.

Las condiciones de trabajo se describen en el Anexo No. 1

3.1.3.2 Reactivos:

- Solución Standard Stock de Calcio.- Se pesaron exactamente 1.247 g. de carbonato de calcio -- standard primario y se transfirieron a un matraz volumétrico de un litro, se adicionaron 50 ml. de agua desionizada, se agregó poco a poco HCl 3 N (aproximadamente 10 ml.), hasta complementar la solución de carbonato de calcio

y se aforó con agua desionizada. Esta solución contiene aproximadamente 500 ppm. de calcio.

- Solución de Oxido de Lantano.- Se pesaron 50 g. de oxido de lantano, se transfirieron a un matraz de un litro, se le adicionó 100 ml. de agua y se disolvió con HCl (aproximadamente 250 ml.), éste se debe agregar lentamente, una vez disuelto se llevó a volumen con agua.

Nota: La última dilución de la muestra debe contener 1% de lantano.

3.1.3.3 Procedimiento:

- Preparación de la Curva de Calibración.- Se pipetearon 20 ml. de la solución standard stock de calcio a un matraz volumétrico de 100 ml. y se llevó a volumen con agua destilada, de la solución resultante se pipetearon 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml. y depositarlos en matraces volumétricos de 100 ml., a cada matraz se les adicionó 25 ml. de la solución de oxido de lantano, para semejar los standares con la muestra se adicionaron cantidades equivalentes de las otras especies presentes en la muestra, y se llevó a volumen con agua destilada. Estas soluciones contienen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ppm. de calcio.
- Concentración del Producto 7.94 mg./100 ml. de calcio.
- Preparación de la Muestra.- Se pipetearon 10 ml.

de la muestra a un matraz volumétrico de 50 ml. y se llevó a volumen con agua destilada, de esta solución se tomaron 6 ml. y se colocaron en un matraz volumétrico de 25 ml., se le adicionaron 8 ml. de la solución de óxido de lantano y se aforó con agua destilada.

- Procedimiento para Ajustar el Aparato:

- * Fijar las condiciones para calcio descritas en el Anexo No. 1
- * Encender la flama del espectrofotómetro, enjuagar los conductos con agua destilada y ajustar a cero con el blanco (en este caso agua destilada con su equivalente de la solución de óxido de lantano).
- * Con el manual que trae cada aparato optimizar los parámetros necesarios.
- * Determinar directamente la concentración de la solución standard y de las muestras.
- * Para obtener la curva de calibración leer los standares preparados en absorbancia.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISION DE FLAMA

3.2.1 Determinación de Sodio

3.2.1.1 Equipo:

Fotómetro de Flama Modelo Corning-EEL.

Las condiciones de trabajo se describen en el Anexo No. 2

3.2.1.2 Reactivos:

- Solución Standard Stock de Sodio.- Se pesaron exactamente 2.542 g. de cloruro de sodio grado reactivo analítico, se transfirieron a un matraz volumétrico de un litro, se disolvió y se diluyó a volumen con agua desionizada. Esta solución contiene aproximadamente 1000 ppm. de sodio.

3.2.1.3 Procedimiento:

- Preparación de la Curva de Calibración.- Se transfirieron 10 ml. de la solución standard stock de sodio a un matraz volumétrico de 100 ml. y se llevó a volumen con agua destilada, de la solución resultante se pipetearon 1, 2, 3, 4, 5, ml. y se colocaron en matraces volumétricos de 50 ml., para semejar los standards con la muestra se adicionaron cantidades equivalentes de las otras especies presentes en la muestra y se aforó con agua destilada. Estas soluciones contienen 2, 4, 6, 8 y 10 ppm. de sodio respectivamente.

- Concentración del producto 69.00 mg./100 ml. de sodio.
- Preparación de la Muestra.- Se pipetearon 4 ml. de la muestra a un matraz volumétrico de 100 ml. y se aforó con agua destilada, de esta solución se tomaron 10 ml. y se colocaron en un matraz volumétrico de 50 ml., se llevó a volumen con agua destilada.
- Procedimiento para Ajustar el Aparato:
 - * Fijar las condiciones para el sodio descritas en el Anexo No. 2
 - * Ajustar a cero de transmitancia con agua destilada.
 - * Ajustar a 100% de transmitancia con la solución standard de 10 ppm.
 - * Determinar el % de transmitancia de los demás standards preparados en orden decreciente de concentración.
 - * Determinar el % de transmitancia de la solución muestra. Checando entre cada determinación el cero y el 100% de transmitancia con las soluciones respectivas.

3.2.2 Determinación de Potasio

3.2.2.1 Equipo:

Fotómetro de Flama Modelo Corning-EEL.

Las condiciones de trabajo se describen en el Anexo No. 2

3.2.2.2 Reactivos:

- Solución Standard Stock de Potasio.- Se pesaron exactamente 1.907 g. de cloruro de potasio grado reactivo analítico, se transfirieron a un matraz volumétrico de un litro, se disolvió y se diluyó a volumen con agua desionizada. Esta solución contiene 1000 ppm. de potasio.

3.2.2.3 Procedimiento:

- Preparación de la Curva de Calibración.- Se transfirieron 10 ml. de la solución standard stock de potasio a un matraz volumétrico de 100 ml. y se llevó a volumen con agua destilada de la solución resultante se pipetearon 1, 2, 3, 4 y 5 ml., a matraces volumétricos de 50 ml., para semejar los estándares con la muestra se adicionaron cantidades equivalentes de las otras especies presentes en la muestra y se llevó a volumen con agua destilada. Estas soluciones contienen 2, 4, 6, 8 y 10 ppm. de potasio respectivamente.
- Concentración del producto 78.14 mg./100 ml. de potasio.
- Preparación de la Muestra.- Se pipetearon 4 ml. de la muestra a un matraz volumétrico de 100 ml. y se aforó con agua destilada, de esta solución se transfirieron 10 ml. a un matraz volumétrico de 50 ml., llevando a volumen con agua destilada.

- Procedimiento para Ajustar el Aparato:
 - * Fijar las condiciones de potasio descritas en el Anexo No. 2
 - * Ajustar a cero de transmitancia con agua destilada.
 - * Ajustar a 100% de transmitancia con el standard de 10 ppm.
 - * Determinar el % de transmitancia de los standards preparados en orden decreciente de concentración.
 - * Determinar el % de transmitancia de la disolución problema.

3.2.3 Determinación de Calcio

3.2.3.1 Equipo:

Fotómetro de Flama Modelo Corning-EEL.

Las condiciones de trabajo se describen en el Anexo No. 2

3.2.3.2 Reactivos:

- Solución Standard Stock de Calcio.- Se pesaron exactamente 1.249 g. de carbonato de calcio --- standard primario, se transfirieron a un matraz volumétrico de un litro, se adicionó 50 ml. de agua desionizada, se agregó poco a poco HCl 3 N (aproximadamente 10 ml.), hasta complementar la solución de carbonato de calcio y se llevó a volumen con agua desionizada. Esta solución contiene aproximadamente 500 ppm. de calcio.

3.2.3.3 Procedimiento:

- Preparación de la Curva de Calibración.- Se transfirieron 50 ml. de la solución standard stock de calcio a un matraz volumétrico de 250 ml. y se aforó con agua destilada, de esta solución se pipetearon 5, 10, 20, 30, y 40 ml. en matraces volumétricos de 50 ml., para semejar los standares con la muestra se adicionaron cantidades equivalentes de las otras especies presentes en la muestra y se llevó a volumen con agua destilada. Estas soluciones contienen 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm. de calcio respectivamente.

Concentración del producto 7.94 mg./100 ml. de calcio.

- Preparación de la Muestra.- Se pipetearon 25 ml. de la muestra a un matraz volumétrico de 50 ml. y se aforó con agua destilada.
- Procedimiento para Ajustar el Aparato:
 - * Fijar las condiciones para calcio descritas en el Anexo No. 2
 - * Ajustar a cero de transmitancia con agua destilada.
 - * Ajustar a 100% de transmitancia con el standard de 100 ppm.
 - * Determinar el % de transmitancia de los demás standares preparados en orden decreciente de concentración.
 - * Determinar el % de transmitancia de la solución problema.

3.3 DETERMINACION DE LOS ELEMENTOS EN LA SOLUCION PATRON

Contenido de:	mg./100 ml.
Na ⁺	80.80
K ⁺	78.52
Ca ²⁺	9.79

Se utilizaron los mismos reactivos y procedimientos descritos para la muestra en ambos métodos.

3.4 RESULTADOS

3.4.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

En las gráficas 1, 2 y 3 se muestran las curvas de calibración para cada catión, por el método mencionado.

En las tablas 1, 3 y 5 se muestran los resultados obtenidos para la evaluación estadística de la exactitud en la determinación de Sodio, Potasio y Calcio -- por el método de EAA, utilizando la solución patrón.

En las tablas 2, 4 y 6 se muestran los resultados obtenidos para evaluar la repetibilidad del método, en la determinación de los cationes mencionados.

3.4.2 Espectroscopía de Emisión de Flama (EEF)

En las gráficas 4, 5 y 6 se muestran las curvas de calibración para cada catión, por el método mencionado.

En las tablas 7, 9 y 11 se muestran los resultados obtenidos para la evaluación estadística de la exactitud en la determinación de Sodio, Potasio y Calcio -- por el método de EEF, utilizando la solución patrón.

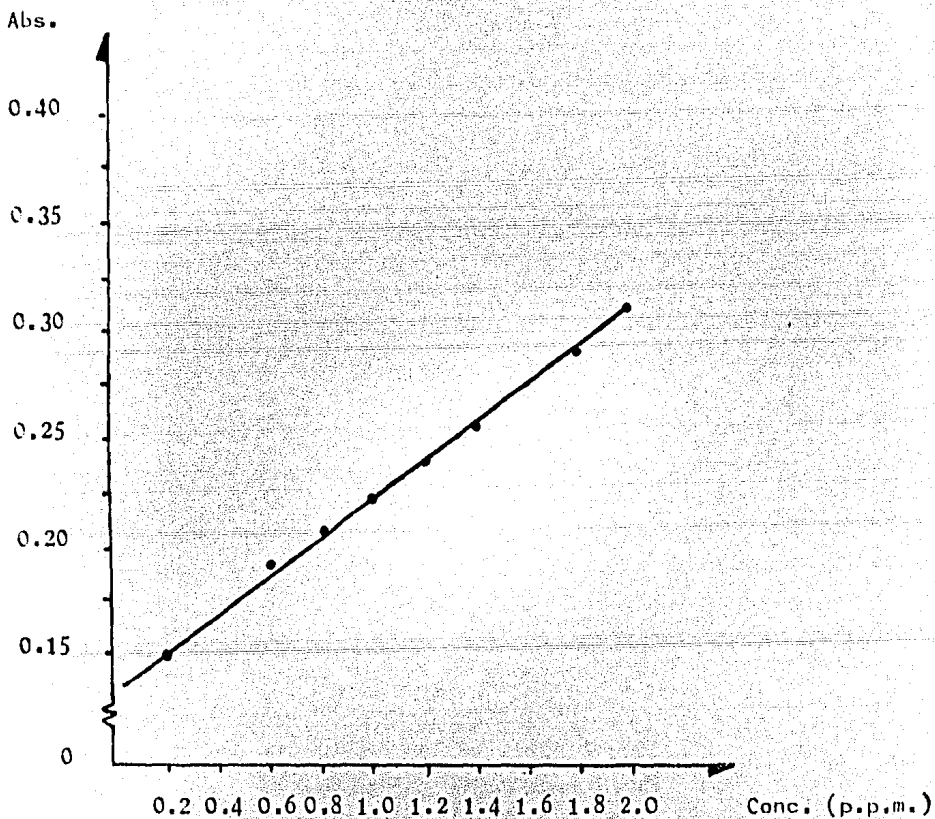
En las tablas 8, 10 y 12 se muestran los resultados obtenidos para evaluar la repetibilidad del método, -- en la determinación de los cationes mencionados.

3.4.3 En las gráficas 7, 8, 9, 10, 11 y 12 se muestra la linearidad de los métodos en la determinación de los -- electrolitos en estudio.

Gráfica No. 1

Curva de Calibración del Sodio por EAA

Absorbancia = f (Conc. = p.p.m.)



Coefficiente de Correlación $r = 0.997$

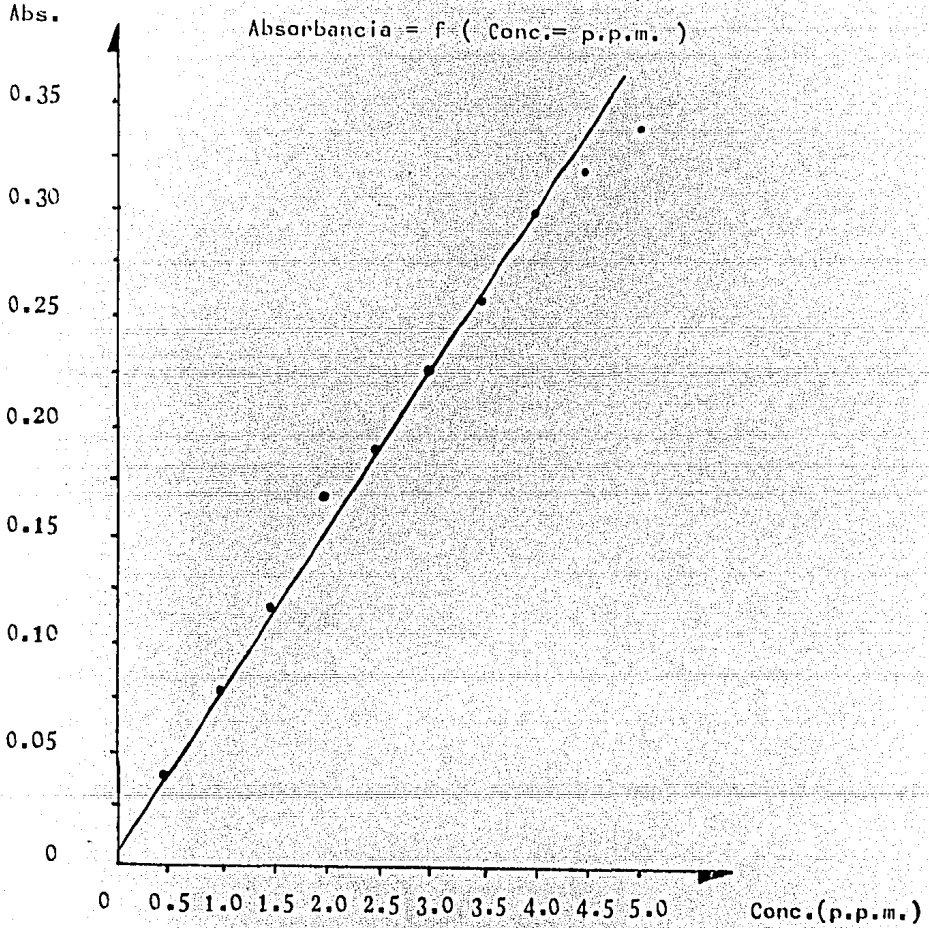
Pendiente $m = 0.082$

Ordenada al origen $b = 0.13$

Gráfica No. 2

Curva de Calibración del Potasio por EAA

Absorbancia = f (Conc.= p.p.m.)



Coefficiente de Correlación $r = 0.994$

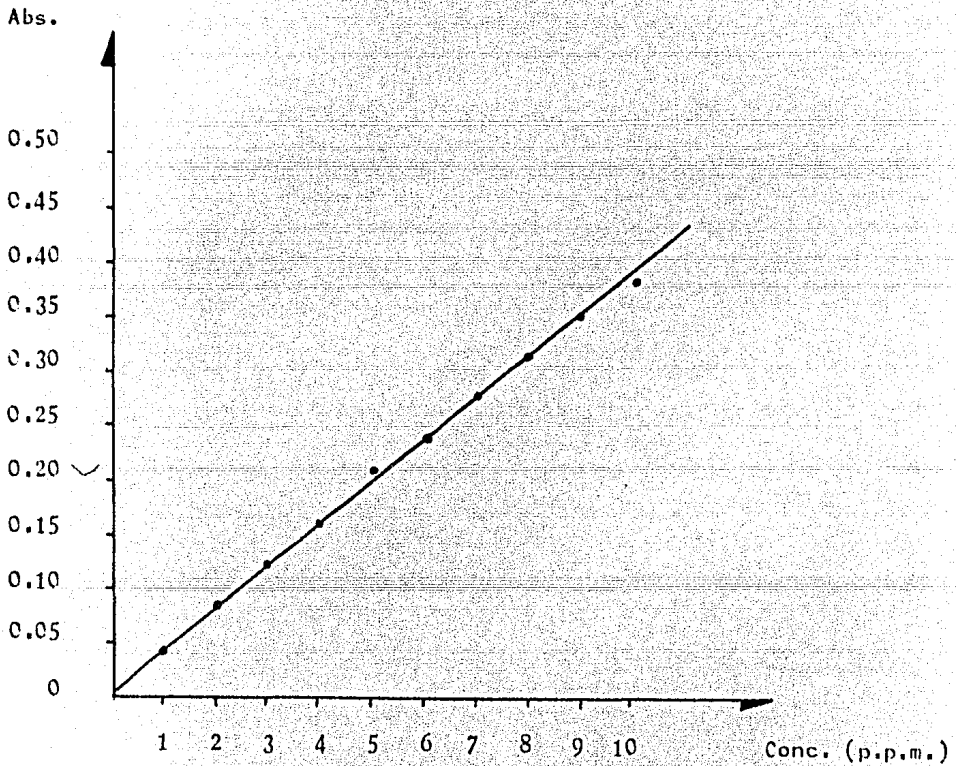
Pendiente $m = 0.0676$

Ordenada al Origen $b = 0.0188$

Gráfica No. 3

Curva de Calibración del Calcio por EAA

Absorbancia = f (Conc. = p.p.m.)



Coefficiente de Correlación $r = 0.999$

Pendiente $m = 0.038$

Ordenada al Origen $b = 0.007$

T A B L A No. 1

Exactitud del método para la determinación de sodio
 en la solución patrón por EAA
 (Concentración patrón de Sodio 80.8 mg./100 ml.)

ppm. adicionados	ppm. encontrados	% encontrado
0.646	0.640	99.00
0.646	0.635	98.23
0.646	0.638	98.70
0.826	0.818	98.86
0.826	0.829	100.24
0.826	0.824	99.57
1.034	1.020	98.61
1.034	1.050	101.52
1.034	1.020	98.61

$$\bar{x} = 99.26 \%$$

$$S = 0.979 \%$$

$$IC_{95\%} = 99.26 \pm 0.7529$$

$$CV\% = 0.9868$$

Donde: \bar{x} = Media

S = Desviación Std.

$IC_{95\%}$ = Intervalo de --
 Confianza al --
 95% de probabi-
 lidad

CV% = Coeficiente de
 Variación

Las fórmulas utilizadas se localizan en el Anexo No. 3

T A B L A No. 2

Repetibilidad del método para la determinación de -
sodio en soluciones electrolíticas orales por EAA

Día	mg./100 ml. etiquetados	mg./100 ml. encontrados	% encontrado del etiquetado
1	69.00	68.33	99.03
1	69.00	68.33	99.03
1	69.00	67.50	97.82
1	69.00	68.33	99.03
1	69.00	70.00	101.44
2	69.00	68.33	99.03
2	69.00	70.00	101.44
2	69.00	69.16	100.24
2	69.00	68.33	99.03
2	69.00	70.00	101.44

$$\bar{x} = 99.75 \%$$

$$s = 1.22 \%$$

$$IC_{95\%} = 99.75 \pm 0.927$$

$$CV\% = 1.22$$

Las fórmulas utilizadas se localizan en el Anexo No. 3

T A B L A No. 3

Exactitud del método para la determinación de potasio
en la solución patrón por EAA
(Concentración patrón de Potasio 78.52 mg./100 ml.)

ppm. adicionados	ppm. encontrados	% encontrado
1.41	1.38	97.63
1.41	1.47	103.99
1.41	1.47	103.99
1.88	1.93	102.40
1.88	1.93	102.40
1.88	1.93	102.40
2.51	2.53	100.68
2.51	2.50	99.49
2.51	2.47	98.29

$$\bar{x} = 101.25 \%$$

$$s = 2.21 \%$$

$$IC_{95\%} = 101.25 \pm 1.70 \quad \leftarrow$$

$$CV\% = 2.18$$

T A B L A No. 4

Repetibilidad del método para la determinación de Potasio
en soluciones electrolíticas orales por EAA

Día	mg./100 ml. etiquetados	mg./100 ml. encontrados	% encontrado del etiquetado
1	78.14	78.33	100.24
1	78.14	76.66	98.10
1	78.14	77.50	99.18
1	78.14	75.83	97.04
1	78.14	78.75	100.80
2	78.14	77.08	98.64
2	78.14	75.41	96.50
2	78.14	77.08	98.64
2	78.14	76.66	98.10
2	78.14	76.66	98.10

$$\bar{x} = 98.53 \%$$

$$s = 1.24 \%$$

$$IC_{95\%} = 98.53 \pm 0.8869$$

$$CV\% = 1.26$$

T A B L A No. 5

Exactitud del método para la determinación de calcio -
en la solución patrón por EAA
(Concentración patrón de Calcio 9.79 mg./100 ml.)

ppm. adicionados	ppm. encontrados	% encontrado
3.28	3.30	100.30
3.28	3.18	96.62
3.28	3.31	100.61
4.22	4.32	102.14
4.22	4.14	97.85
4.22	4.18	98.87
4.69	4.60	97.85
4.69	4.63	98.46
4.69	4.65	98.87

$$\bar{x} = 99.06 \%$$

$$s = 1.59 \%$$

$$IC_{95\%} = 99.06 \pm 1.22$$

$$CV\% = 1.60$$

T A B L A No. 6

Repetibilidad del método para la determinación de Calcio
en soluciones electrolíticas orales por EAA

Día	mg./100 ml. etiquetados	mg./100 ml. encontrados	% encontrado del etiquetado
1	7.94	8.27	104.15
1	7.94	8.31	104.65
1	7.94	8.31	104.65
1	7.94	8.12	102.26
1	7.94	8.22	103.52
2	7.94	8.25	103.90
2	7.94	8.10	102.01
2	7.94	8.31	104.65
2	7.94	8.31	104.65
2	7.94	8.29	104.40

$$\bar{x} = 103.88 \%$$

$$s = 0.9447 \%$$

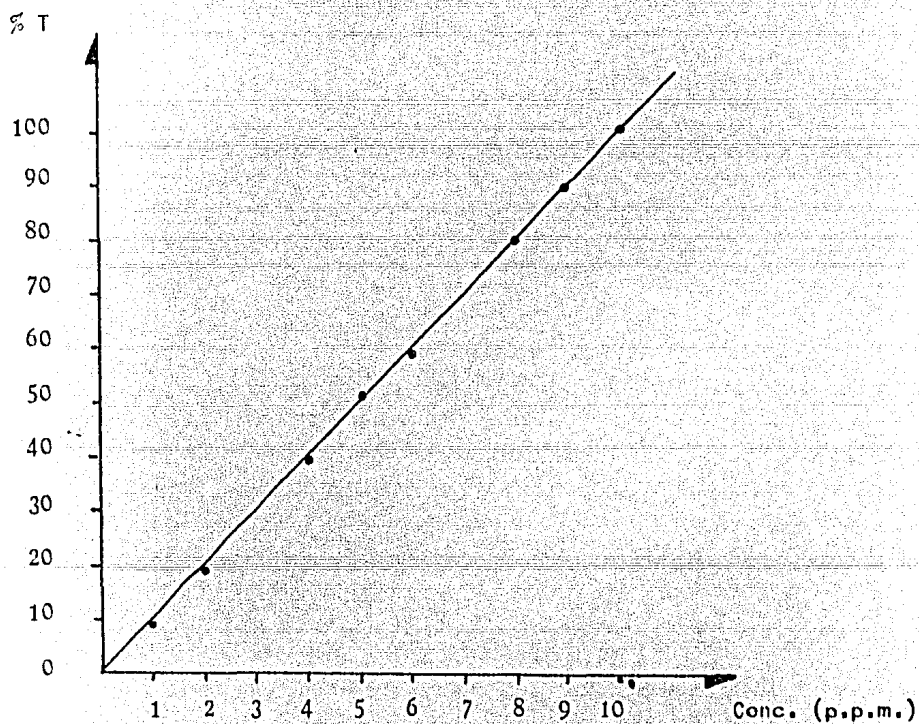
$$IC_{95\%} = 103.88 \pm 0.723$$

$$CV\% = 0.9099$$

Gráfica No. 4

Curva de Calibración del Sodio por EEF

% Transmitancia = f (Conc. = p.p.m.)



Coefficiente de Correlación $r = 0.999$

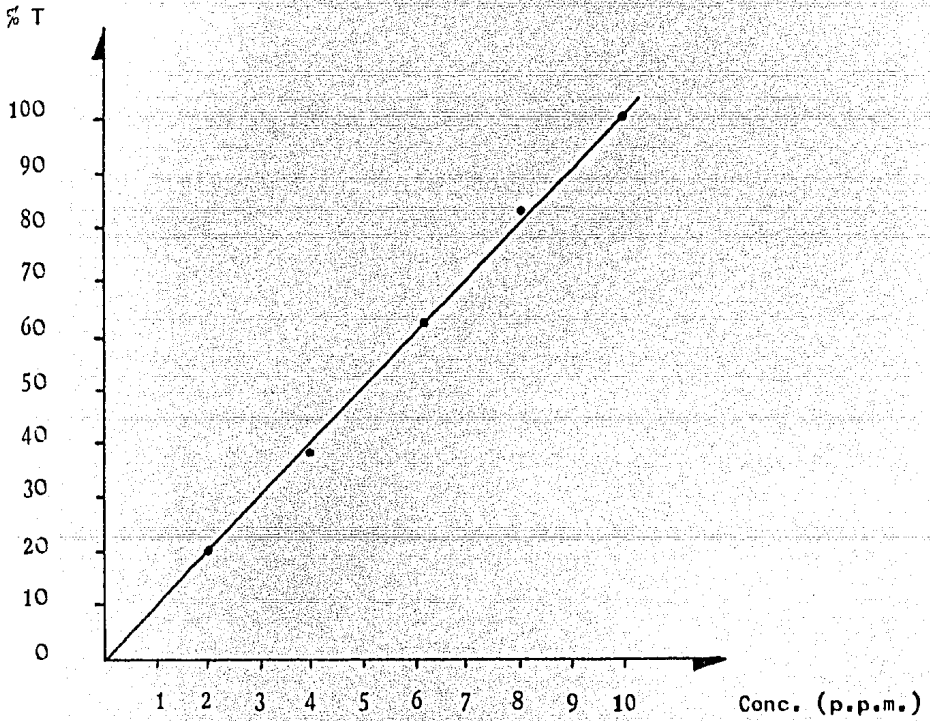
Pendiente $m = 1.012$

Ordenada al Origen $b = -1.00$

Gráfica No. 5

Curva de Calibración del Potasio por EEF

% Transmitancia = f (Conc. = p.p.m.)

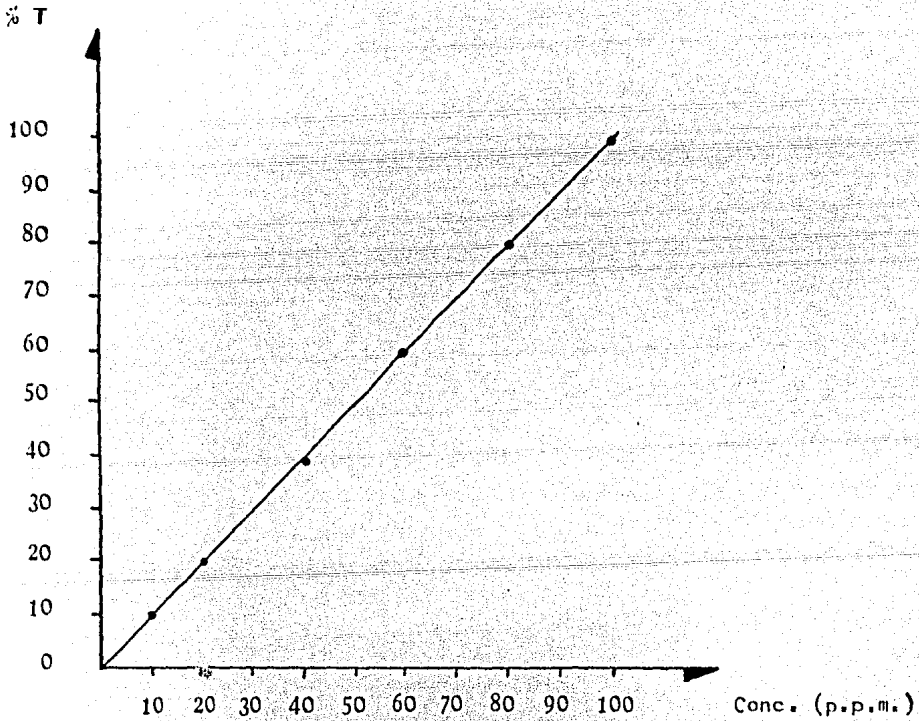


Coefficiente de Correlación	$r = 0.998$
Pendiente	$m = 1.02$
Ordenada al Origen	$b = -1.00$

Gráfica No. 6

Curva de Calibración del Calcio por EEF

% Transmitancia = f (Conc. = p.p.m.)



Coefficiente de Correlación $r = 0.999$

Pendiente $m = 1.00$

Ordenada al Origen $b = 0.36$

T A B L A No. 7

Exactitud del método para la determinación de sodio
en la solución patrón por EEF
(Concentración patrón de Sodio 80.8 mg./100 ml.)

ppm. adicionados	ppm. encontrados	% encontrado
5.820	6.10	104.85
5.820	6.10	104.85
5.820	6.10	104.85
6.464	6.60	102.10
6.464	6.60	102.10
6.464	6.60	102.10
7.756	8.00	103.13
7.756	8.00	103.13
7.756	7.90	101.84

$$\bar{x} = 103.21 \%$$

$$S = 1.23 \%$$

$$IC_{95\%} = 103.21 \pm 0.946$$

$$CV\% = 1.19$$

T A B L A No. 8

Repetibilidad del método para la determinación de sodio en soluciones electrolíticas orales por EEF

Día	mg./100 ml. etiquetados	mg./100 ml. encontrados	% encontrado del etiquetado
1	69.00	72.50	105.07
1	69.00	72.50	105.07
1	69.00	68.75	99.63
1	69.00	70.00	101.44
1	69.00	70.00	101.44
2	69.00	70.00	101.44
2	69.00	70.00	101.44
2	69.00	71.25	103.86
2	69.00	68.75	99.63
2	69.00	68.75	99.63

$$\bar{x} = 101.86 \%$$

$$s = 2.00 \%$$

$$IC_{95\%} = 101.86 \pm 1.43$$

$$CV\% = 1.969$$

T A B L A No. 9

Exactitud del método para la determinación de potasio
 en la solución patrón por EEF
 (Concentración patrón de Potasio 78.52 mg./100 ml.)

ppm. adicionados	ppm. encontrados	% encontrado
5.653	6.00	106.12
5.653	6.20	109.66
5.653	6.00	106.12
6.280	6.60	105.06
6.280	6.60	105.06
6.280	6.60	105.06
7.530	7.80	103.47
7.530	7.80	103.47
7.530	7.80	103.47

$$\bar{x} = 105.27 \%$$

$$s = 1.84 \%$$

$$IC_{95\%} = 105.27 \pm 1.41$$

$$CV\% = 1.74$$

T A B L A No. 10

Repetibilidad del método para la determinación de Potasio en soluciones electrolíticas orales por EEF

Día	mg./100 ml. etiquetados	mg./100 ml. encontrados	% encontrado del etiquetado
1	78.14	81.25	103.98
1	78.14	82.50	105.57
1	78.14	80.00	102.38
1	78.14	81.25	103.98
1	78.14	80.00	102.38
2	78.14	81.25	103.98
2	78.14	81.25	103.98
2	78.14	82.50	105.57
2	78.14	81.25	103.98
2	78.14	80.00	102.38

$$\bar{x} = 103.81 \%$$

$$S = 1.11 \%$$

$$IC_{95\%} = 103.81 \pm 0.841$$

$$CV\% = 1.076$$

T A B L A No. 11

Exactitud del método para la determinación de calcio
en la solución patrón por EEF
(Concentración patrón de Calcio 9.79 mg./100 ml.)

ppm. adicionados	ppm. encontrados	% encontrado
29.37	28.50	97.03
29.37	28.50	97.03
29.37	28.50	97.03
39.16	38.50	98.31
39.16	37.50	95.76
39.16	37.50	95.76
48.95	47.50	97.03
48.95	47.50	97.03
48.95	48.50	99.08

$$\bar{x} = 97.11 \%$$

$$s = 1.00 \%$$

$$IC_{95\%} = 97.11 \pm 0.767$$

$$CV\% = 1.02$$

T A B L A No. 12

Repetibilidad del método para la determinación de Calcio
en soluciones electrolíticas orales por EEF

Día	mg./100 ml. etiquetados	mg./100 ml. encontrados	% encontrado del etiquetado
1	7.94	7.80	98.23
1	7.94	7.80	98.23
1	7.94	7.80	98.23
1	7.94	7.60	95.71
2	7.94	7.80	98.23
2	7.94	7.60	95.71
2	7.94	7.60	95.71
2	7.94	7.60	95.71
2	7.94	7.80	98.23

$$\bar{x} = 96.967 \%$$

$$s = 1.261 \%$$

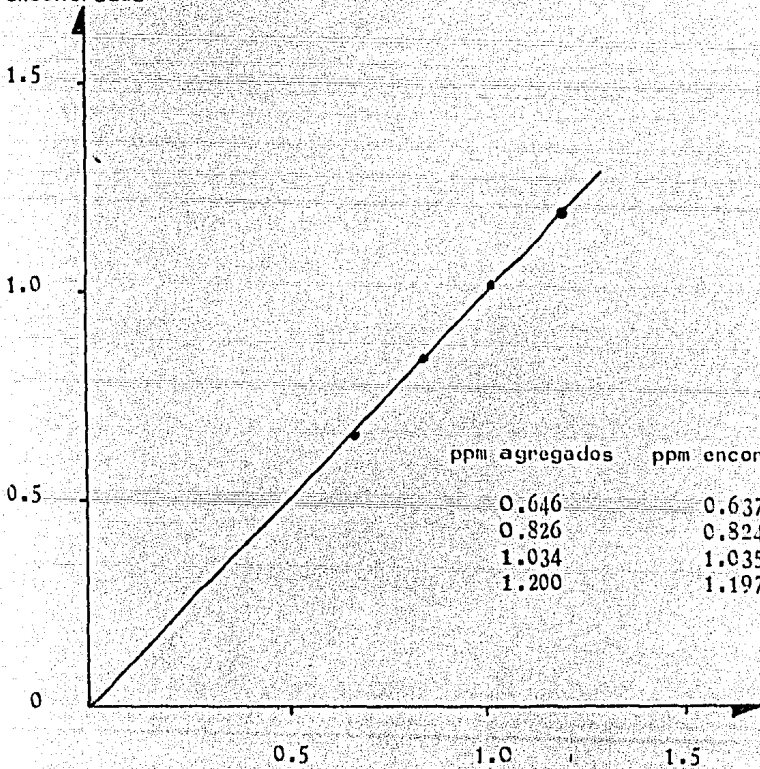
$$I.C_{95\%} = 96.967 \pm 0.950$$

$$CV\% = 1.30$$

Gráfica No. 7

Linealidad del método para la determinación de Sodio en soluciones electrolíticas orales por EAA

ppm encontradas

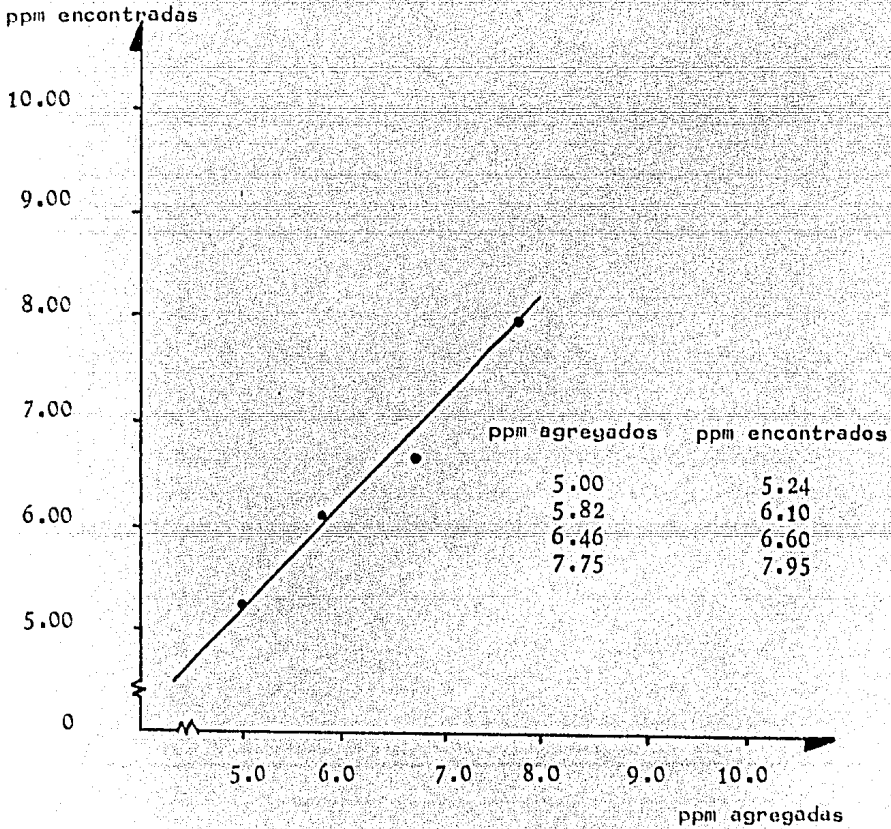


ppm agregadas	ppm encontradas
0.646	0.637
0.826	0.824
1.034	1.035
1.200	1.197

Coefficiente de Correlación	$r = 0.999$
Pendiente	$m = 1.026$
Ordenada al Origen	$b = - 0.027$

Gráfica No. 8

Linealidad del método para la determinación de Sodio en soluciones electrolíticas orales por EEF



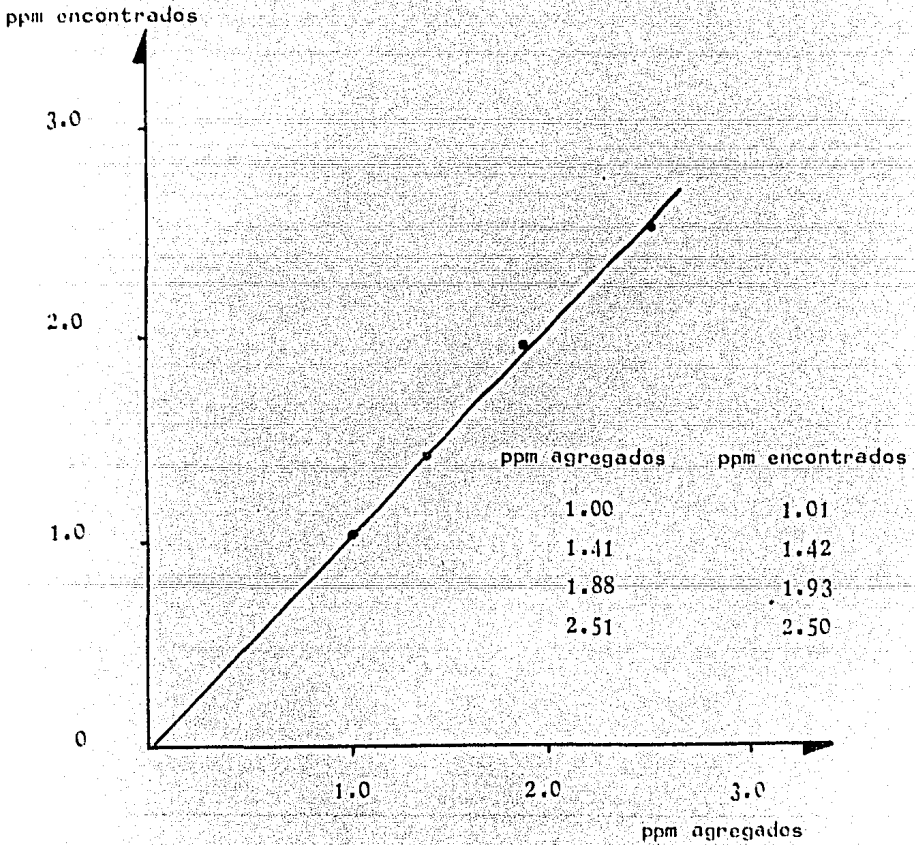
Coefficiente de Correlación $r = 0.993$

Pendiente $m = 0.926$

Ordenada al Origen $b = 0.727$

Gráfica No. 9

Linealidad del método para la determinación
de Potasio en soluciones electrolíticas orales por EAA



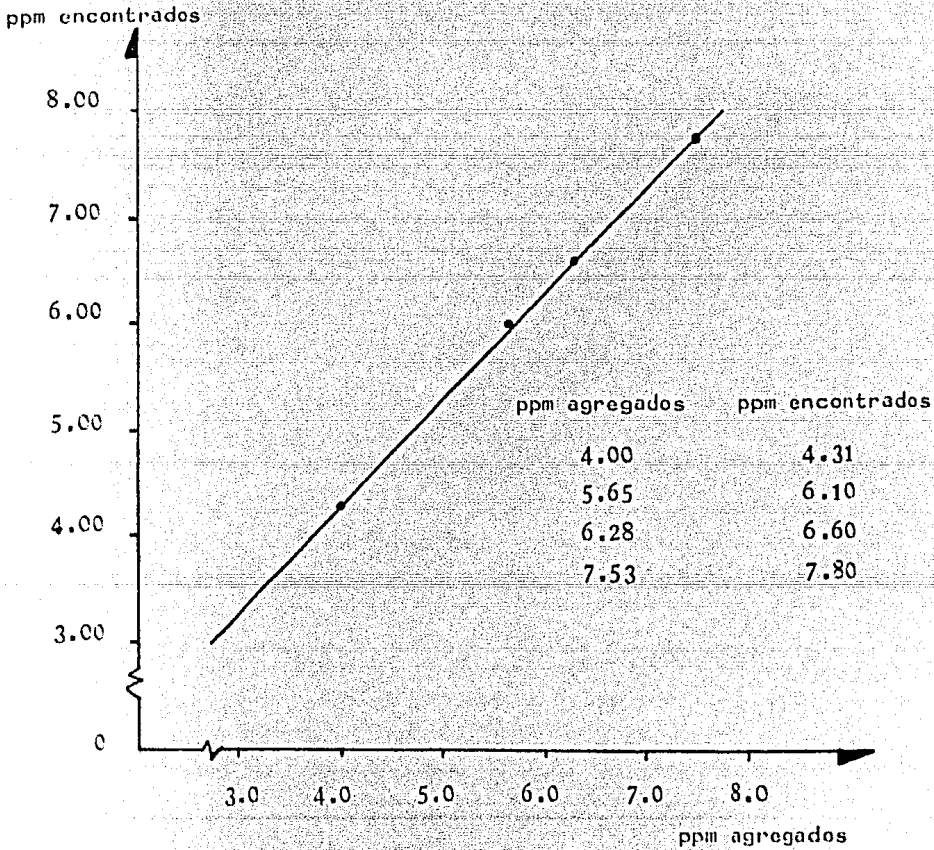
Coefficiente de Correlación $r = 0.995$

Pendiente $m = 0.973$

Ordenada al Origen $b = 0.07$

Gráfica No. 10

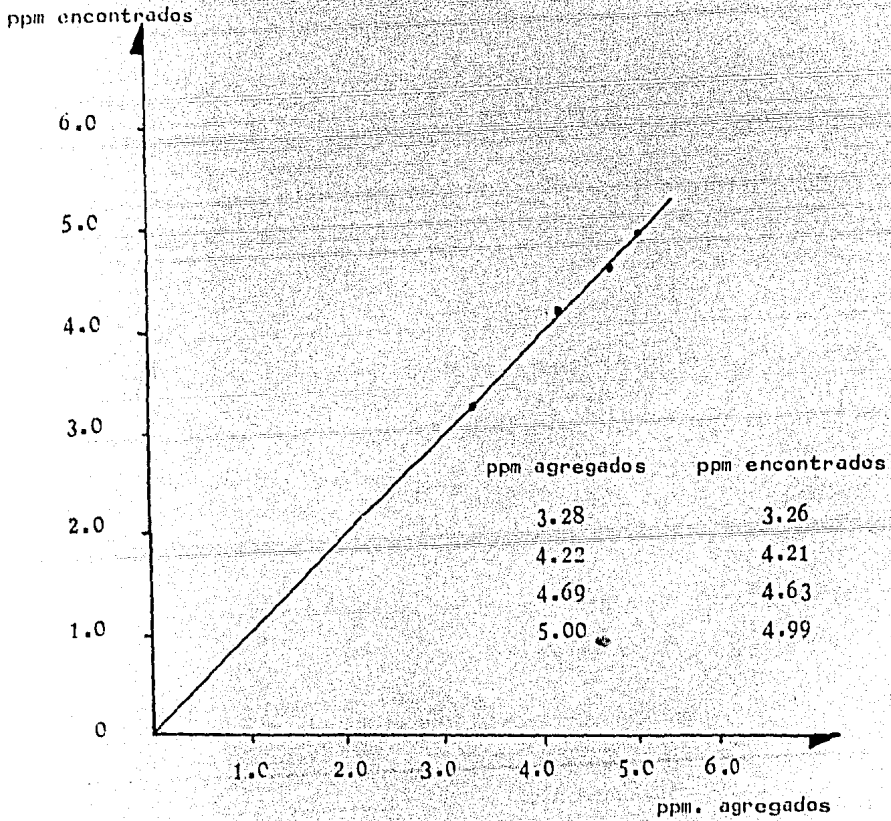
Linealidad del método para la determinación de Potasio en soluciones electrolíticas orales por EEF



Coefficiente de Correlación $r = 0.999$
Pendiente $m = 0.913$
Ordenada al Origen $b = 0.907$

Gráfica No. 11

Linealidad del método para la determinación de Calcio en soluciones electrolíticas orales por EAA

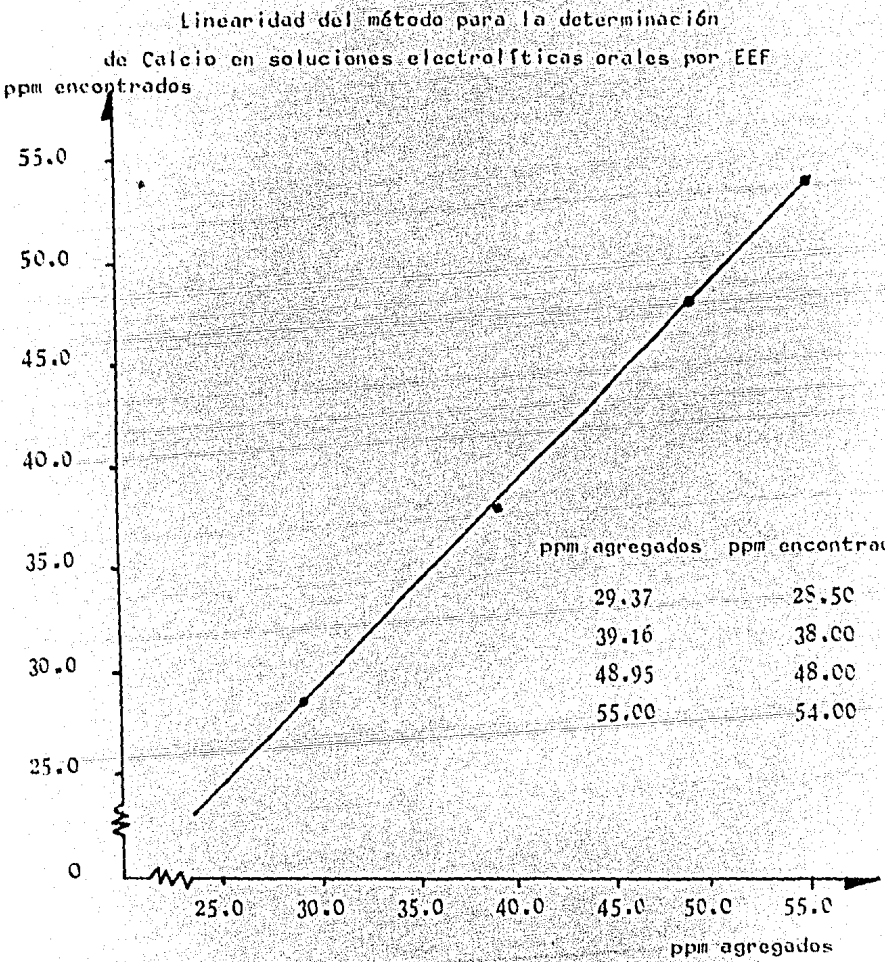


Coefficiente de Correlación $r = 0.999$

Pendiente $m = 0.973$

Ordenada al Origen $b = 0.079$

Gráfica No. 12



Coefficiente de Correlación $r = 0.999$
Pendiente $m = 0.995$
Ordenada al Origen $b = - 0.833$

C A P I T U L O I V

DISCUSION Y CONCLUSIONES

En ambos métodos el proceso de análisis es sencillo, ya que la determinación de estos tres electrolitos es directa y sólo se requiere de hacer diluciones para llevar a la concentración deseada (ppm.).

De los resultados obtenidos para la evaluación estadística que se muestran en las tablas 13, 14, 15, 16 y 17; se puede concluir lo siguiente:

En el Análisis de Sodio:

- 1). Al compararlos estadísticamente mediante la prueba "t" de student, se encontró que los dos métodos no son estadísticamente equivalentes.
- 2). Para comprobar cuál de los dos métodos es más exacto, se evaluó por medio de la prueba "t" cada método y se llegó a la conclusión que el método más exacto es el de espectroscopía de absorción atómica, debido a que la $t_{exp.} < t_{teo.}$ (Esto se muestra en la Tabla 16).
- 3). Tomando los valores de las medidas de dispersión para la prueba "F", se puede observar que $F_{exp.} < F_{teo.}$, por lo tanto no hay diferencia significativa y ambos métodos son precisos.
- 4). Los valores estadísticos (S y CV%), reportados en la tabla 13, nos indican que no se presenta variabilidad al ensayar -

el sodio en la solución patrón y en las muestras de producto terminado.

5). En las gráficas 7 y 8 se puede observar la medición de la linealidad de los dos métodos (EAA y EEF), para la determinación de sodio en soluciones electrolíticas orales, obteniéndose coeficientes de correlación con valores casi de uno, pendientes con valores muy próximos a uno. Esto nos indica que la respuesta entre las ppm. agregadas y las ppm. encontradas, es lineal a las concentraciones trabajadas de sodio; en lo que se refiere a la ordenada al origen se puede observar que los valores obtenidos por el método de EAA es muy cercano a cero y el valor obtenido por EEF se aproxima a uno, esto nos indica que en el método de EEF existe un error sistemático constante.

En el Análisis de Potasio:

1). Al compararlos estadísticamente mediante la prueba "t" de student, se encontró que los dos métodos no son estadísticamente equivalentes.

2). Para comprobar cuál de los dos métodos es más exacto, se evaluó por medio de la prueba "t" cada método y se llegó a la conclusión que el método más exacto es el de espectroscopía de absorción atómica, debido a que la $t_{exp.} < t_{teo.}$ (Esto se muestra en la Tabla 16).

3). Tomando los valores de las medidas de dispersión para la prueba "F", se puede observar que $F_{exp.} < F_{teo.}$, por lo tanto

no hay diferencia significativa y ambos métodos son precisos.

4). Los valores estadísticos (S y CV%), reportados en la tabla 14, nos indican que no se presenta variabilidad al ensayar - el potasio en la solución patrón y en las muestras de producto - terminado.

5). En las gráficas 9 y 10 se puede observar la medición de la linealidad de los dos métodos (EAA y EEF), para la determinación de potasio en soluciones electrolíticas orales, obteniéndose coeficientes de correlación con valores casi de uno, pendientes con valores muy próximos a uno. Esto nos indica que la respuesta entre las ppm. agregadas y las ppm. encontradas, es lineal a las concentraciones trabajadas de potasio; en lo que se refiere a la ordenada al origen se puede observar que los valores obtenidos por el método de EAA es muy cercano a cero y el valor obtenido por EEF se aproxima a uno, esto nos indica que en el método - de EEF existe un error sistemático constante.

En el Análisis de Calcio:

1). Al compararlos estadísticamente mediante la prueba "t" de student, se encontró que los dos métodos no son estadísticamente equivalentes.

2). Para comprobar cuál de los dos métodos es más exacto, - se evaluó por medio de la prueba "t" cada método y se llegó a la conclusión que el método más exacto es el de espectroscopía de - absorción atómica, debido a que la $t_{exp.} < t_{teo.}$ (Esto se muestra en la Tabla 16).

3). Tomando los valores de las medidas de dispersión para la prueba "F", se puede observar que $F_{exp.} < F_{teo.}$, por lo tanto no hay diferencia significativa y ambos métodos son precisos.

4). Los valores estadísticos (S y CV%), reportados en la tabla 15, nos indican que no se presenta variabilidad al ensayar el calcio en la solución patrón y en las muestras de producto terminado.

5). En las gráficas 11 y 12 se puede observar la medición de la linealidad de los dos métodos (EAA y EEF), para la determinación de calcio en soluciones electrolíticas orales, obteniéndose coeficientes de correlación con valores casi de uno, pendientes con valores muy próximos a uno. Esto nos indica que la respuesta entre las ppm. agregadas y las ppm. encontradas, es lineal a las concentraciones trabajadas de calcio; en lo que se refiere a la ordenada al origen se puede observar que los valores obtenidos por el método de EAA es muy cercano a cero y el valor obtenido por EEF se aproxima a uno, esto nos indica que en el método de EEF existe un error sistemático constante.

T A B L A No. 13

Comparación estadística de la exactitud y precisión de los dos métodos espectrofotométricos para la determinación de sodio en soluciones electrolíticas orales

	Parámetros estadísticos	EAA	EEF
Exactitud y Precisión	\bar{X}	99.26	103.21
	$IC_{95\%}$	± 0.753	± 0.946
	S	0.979	1.23
	CV%	0.987	1.19
	S^2	0.958	1.51
	n	9	9
$t_{exp.} = 7.53 > t_{teo.} = 2.12$			
<p>Por lo tanto la diferencia de la exactitud de los dos métodos es estadísticamente significativa ---</p> <p>a $p = 0.05$</p> <p style="text-align: center;">$F_{exp.} = 1.58 < F_{teo.} = 3.44$</p> <p>Por lo tanto la diferencia no es significativa y ambos métodos son precisos.</p>			
Repetibilidad	S	1.22	2.00
	CV%	1.22	1.96
	n	10	10

Las fórmulas utilizadas se encuentran en el Anexo 3

T A B L A No. 14

Comparación estadística de la exactitud y precisión de los dos métodos espectrofotométricos para la determinación de potasio en soluciones electrolíticas orales

	Parámetros estadísticos	EAA	EEF
Exactitud y Precisión	\bar{X}	101.25	105.27
	IC _{95%}	<u>+1.70</u>	<u>+1.41</u>
	S	2.21	1.84
	CV%	2.18	1.74
	S ²	4.88	3.38
	n	9	9
$t_{exp.} = 4.18 > t_{teo.} = 2.12$			
Por lo tanto la diferencia de la exactitud de los dos métodos es estadísticamente significativa --- a $p = 0.05$			
$F_{exp.} = 1.44 < F_{teo.} = 3.44$			
Por lo tanto la diferencia no es significativa y ambos métodos son precisos.			
Repetibilidad	S	1.24	1.11
	CV%	1.26	1.07
	n	10	10

Las fórmulas utilizadas se encuentran en el Anexo 3

T A B L A No. 15

Comparación estadística de la exactitud y precisión de los dos métodos espectrofotométricos para la determinación de calcio - en soluciones electrolíticas orales

	Parámetros estadísticos	EAA	EEF
Exactitud y Precisión	\bar{x}	99.06	97.11
	IC _{95%}	± 1.22	± 0.767
	S	1.59	1.00
	CV%	1.60	1.02
	S ²	2.52	1.00
	n	9	9
$t_{exp.} = 3.11 > t_{teo.} = 2.12$			
<p>Por lo tanto la diferencia de la exactitud de los dos métodos es estadísticamente significativa --- a $p = 0.05$</p>			
$F_{exp.} = 2.53 < F_{teo.} = 3.44$			
<p>Por lo tanto la diferencia no es significativa y ambos métodos son precisos.</p>			
Repetibilidad	S	0.945	1.26
	CV%	0.909	1.30
	n	10	10

Las fórmulas utilizadas se encuentran en el Anexo 3

T A B L A No. 16

Valores de "t" obtenidos por el método de EAA en la determinación de Sodio, Potasio y Calcio en soluciones electrolíticas orales

EAA	
Na ⁺	$t_{exp.} = 2.26 < t_{teo.} = 2.306$ Por lo tanto la diferencia no es significativa -- a $p = 0.05$ con g.l. = $n - 1$
K ⁺	$t_{exp.} = 1.69 < t_{teo.} = 2.306$ Por lo tanto la diferencia no es significativa -- a $p = 0.05$ con g.l. = $n - 1$
Ca ²⁺	$t_{exp.} = 1.77 < t_{teo.} = 2.306$ Por lo tanto la diferencia no es significativa -- a $p = 0.05$ con g.l. = $n - 1$

Las fórmulas utilizadas se encuentran en el Anexo 3

T A B L A No. 17

Valores de "t" obtenidos por el método de EEF en la determinación de Sodio, Potasio y Calcio en soluciones electrolíticas orales

	EEF
Na ⁺	$t_{exp.} = 7.82 > t_{teo.} = 2.306$ Por lo tanto la diferencia es significativa ---- a $p = 0.05$ con g.l. = $n - 1$
K ⁺	$t_{exp.} = 8.58 > t_{teo.} = 2.306$ Por lo tanto la diferencia es significativa ---- a $p = 0.05$ con g.l. = $n - 1$
Ca ²⁺	$t_{exp.} = 8.67 > t_{teo.} = 2.306$ Por lo tanto la diferencia es significativa ---- a $p = 0.05$ con g.l. = $n - 1$

Las fórmulas utilizadas se encuentran en el Anexo 3

CONCLUSIONES

Aunque estadísticamente los dos métodos no son equivalentes y a pesar de que se determinó que el método de EAA es el más exacto y preciso en la determinación de los electrolitos en estudio; el método de EEF se puede emplear como método alternativo en la determinación de los tres electrolitos, puesto que en los resultados obtenidos podemos ver que este método nos da una media que cae dentro de los límites farmacopéicos, (según la USP XX, para el sodio va de 95 - 105%, para el potasio de 90 - 110% y para el calcio de 90 - 110%; Ref. 17). Por otra parte se puede observar que el método de EEF es lineal a las concentraciones trabajadas.

COMENTARIOS

- En EEF el aspirador se debe limpiar periódicamente, ya que es fácil de obstruirse con pelusas y cuerpos extraños, lo que nos ocasionarían resultados erróneos.
- La velocidad de aspiración de la muestra, debe ser constante, ésto es para los dos métodos.
- Es conveniente verificar la calibración del aparato entre cada determinación de la muestra, con el blanco a cero y con el standard respectivo para 100% de transmitancia.
- Para ambos métodos el material de vidrio utilizado debe estar limpio, libre de detergente y enjuagado con agua desmineralizada o destilada.
- Se deben usar frascos de polietileno para almacenar las soluciones estándares stock, pues el vidrio deja filtrar sodio.
- El quemador utilizado en EAA debe lavarse periódicamente para retirar las sales que se depositan durante la determinación, también se debe enjuagar con agua desmineralizada.

A N E X O S

A N E X O No. 1

Condiciones de trabajo para la determinación de Sodio, Potasio y Calcio por el método de EAA

Parámetro de Operación	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Longitud de Onda	295 nm-VIS	385nm - VIS	211 nm-U.V.
Slit	1.4 nm.	1.4 nm.	1.4 nm.
Concentración (ppm.)	0.8	2.0	4.0
Absorbancia	0.23	0.22	0.20
Fuente de Luz	Lámpara de Cátodo Hueco		
Tipo de Flama	Aire - Acetileno		
Presión del Combustible	12	Kg./cm ²	
Flujo del Combustible	26	Kg./cm ²	
Presión del Oxidante	30	Kg./cm ²	
Flujo del Oxidante	47	Kg./cm ²	

A N E X O No. 2

Condiciones de trabajo para la determinación de Sodio, Potasio y Calcio por el método de EEF

Parámetros de Operación	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Filtro	Sodio	Potasio	Calcio
Tipo de Flama	Aire-Gas Natural		
Presión del Oxidante	12	Kg./cm ²	

Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo --- analítico.

A N E X O No. 3

A ambos métodos se les evaluó la exactitud, precisión y linealidad. (8) (16)

La exactitud se evaluó tomando en cuenta dos estadísticos: La media (\bar{X}) y el intervalo de confianza al 95% de probabilidad ($IC_{95\%}$).

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

donde:

$$\sum_{i=1}^n X_i = \text{sumatoria de todos los valores } X_i \text{ desde } i = 1 \text{ hasta } n$$

n = número de observaciones

$$IC_{95\%} = \bar{X} \pm t_{\text{teo.}}(0.05, v) \times e$$

Donde:

$t_{\text{teo.}}(0.05, v)$ = valor crítico de "t" al 95% de probabilidad, para v grados de libertad y dos colas.

e = error standard muestral = $S / n^{1/2}$

$v = n - 1$ = grados de libertad

La precisión se evaluó tomando en cuenta la varianza (S^2).

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$$

donde:

$$\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = \text{sumatoria de cuadrados de las desviaciones de los datos experimentales respecto a la media.}$$

El coeficiente de variación se obtuvo con la siguiente fórmula,

$$CV\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

La linealidad se evaluó con los siguientes parámetros estadísticos: Pendiente (m), Ordenada al Origen (b) y Coeficiente de Correlación (r), considerando en el eje de las abscisas (x) cantidades agregadas y en las ordenadas (y) cantidades encontradas.

Para comparar la Exactitud, se utilizó la siguiente fórmula para la prueba "t" de student:

$$t = \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_B}{\left(e_A^2 + e_B^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{con } n_A + n_B - 2 = \text{grados de libertad}$$

\bar{x}_A y \bar{x}_B = medias obtenidas para cada método

e_A^2 y e_B^2 = error standard muestral de cada método

Si $t_{exp.} < t_{teo.} (0.05, v)$ entonces la diferencia en exactitud, entre los dos métodos no es estadísticamente significativa.

Para comprobar qué método es el más exacto, se realizó la prueba "t", utilizando la siguiente fórmula:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{S / n^{\frac{1}{2}}} \quad n - 1 = \text{grados de libertad, al 95\% de probabilidad y dos colas.}$$

\bar{x} = media muestral

μ_0 = media poblacional

$S / n^{\frac{1}{2}}$ = error standard muestral

Hipótesis: $\bar{x} = \mu_0$

Si $t_{exp.} < t_{teo.} (0.05; v)$ entonces la diferencia entre las medias no es estadísticamente significativa.

Para la prueba F se utilizó la siguiente fórmula:

$$F (n_A - 1) (n_B - 1) = \frac{S_A^2}{S_B^2}$$

Para aplicar la prueba F se compara la varianza mayor con la menor, a un 95% de probabilidad.

Si $F_{exp.} < F_{teo.}$ entonces la diferencia en precisión, no es significativa.

B I B L I O G R A F I A

1. BARNETT, W. B., H. L. Kahn y D. G. Manning. "Flame Emission -- Analysis Using an Atomic Absorption Spectrophotometer", ----- At. Abs. News, 8, 46 (1969).
2. DAVIDSOHN, I., J. B. Henry. "Diagnóstico Clínico por el Laboratorio". Cap. 12 Ed. Salvat. Barcelona España 1979, p. 794 - 797.
3. DEAN, J. A. "Flame Photometry". New York, McGraw-Hill, 1960.
4. DEAN, J. A., and T. C. Rains. "Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry". New York, Vol. 1 y Vol. 2 1969, 1971.
5. GALON, L., and Samaly G. F. "Spectrochim". Acta, 25B, 245 ----- (1970).
6. JAMES, M. H. "Theoretical Comparison of Monochromators for --- Wavelength-Modulated Atomic Absorption and Emission Spectrometry". Anal. Chem., 56, (1984), p. 895 - 899.
7. JAMES, S. F., and H. S. George. "Química Analítica Cuantitativa". Ed. Limusa. México 1979, p. 554 - 572.
8. JOHN, D. H., "Estadística Práctica para la Investigación Química". Ed. El Manual Moderno. México 1976, p. 5 - 35.

9. JONES, A. H. and A. Walsh, "Spectrochim". Acta 16, 249, -- (1966).
10. PECSOK, L. R., y L. D. Shields. "Métodos Modernos de Análisis Químicos". Ed. Limusa, México 1977, p. 144 - 148.
11. PICKETT, E. E., and Koirtyojann. "Emission Flame Photometry - New Look at an Old Method". Anal. Chem., 41, 28A Dec. 1969.
12. RICHARD, D. B. "Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry". Perkin-Elmer Corporation, Copyright 1978.
13. WALSH, A., "Spectrochim" Acta, 7, 108, (1955).
14. WALTER, S., "A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Atomic Absorption Spectroscopy". ----- Anal. Chem., 1968.
15. WILLARD, H. H., L. L. Merritt y J. A. Dean. "Métodos Instrumentales de Análisis". Ed. C.E.C.S.A., México, 1974, p. --- 355 - 444.
16. WILLIAM, J. S., "Estadística para Administración y Economía". Ed. Harper & Row Latinoamericana, México, 1981, p. 231 - 274.
17. "The United States Pharmacopeia". USP XX, 1980, p. 712 y 713.