

PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL QUÍMICA INDUSTRIAL

# Determinación del contenido en fluoruros en productos de higiene dental y alimentarios (aguas y sal) utilizando un electrodo selectivo.

Andrés Nicolás Ygartua

Febrero 2014

# ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN .....	3
1.1.	ION FLUORURO .....	3
1.2.	EFFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA .....	6
1.2.1.	Efectos beneficiosos sobre la salud humana.....	7
1.2.2.	Deficiencia de flúor .....	7
1.2.3.	Exceso de flúor .....	8
1.2.4.	Dosis adecuada y recomendada de flúor .....	9
1.2.5.	Dosis máxima tolerable .....	9
1.3.	EFFECTOS AMBIENTALES DEL FLÚOR.....	10
1.4.	MUESTRAS QUE CONTIENEN FLUOR.....	11
1.4.1.	Alimentos con mayor aporte y principales fuentes de flúor.....	11
1.4.2.	Fluoruros en sales .....	11
1.4.3.	Fluoruros en aguas.....	12
1.4.4.	Fluoruros en productos de higiene bucal.....	12
1.5.	MÉTODOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA FLUORUROS .....	13
1.5.1.	Método espectrofotométrico.....	13
1.5.2.	Cromatografía iónica .....	13
1.5.3.	Método colorimétrico .....	14
1.5.4.	Potenciometría directa. Electrodo selectivo de iones .....	14
1.5.4.1.	Electrodo selectivo de Ion Fluoruro .....	14
2.	OBJETIVOS .....	16
3.	EXPERIMENTAL .....	17
3.1.	ELECTRODO SELECTIVO DE IONES.....	17
3.1.1.	Controlador.....	17
3.1.2.	Electrodo selectivo de fluoruros marca CRISON modelo 96 55 .	17
3.1.3.	Electrodo de referencia Ag/AgCl marca CRISON modelo 52 40	18
3.1.4.	Sonda de temperatura .....	19
3.2.	MATERIAL Y REACTIVOS .....	19
3.2.1.	Material.....	19
3.2.2.	Reactivos y muestras .....	19
3.3.	PROCEDIMIENTO .....	21
3.3.1.	Calibración con patrones externos.....	21
3.3.2.	Calibración por adición de patrón .....	21
3.3.3.	Preparación de muestras .....	22
3.3.4.	Medidas .....	23
4.	RESULTADOS .....	24
4.1.	ENSAYO CON TISAB .....	24
4.2.	PRODUCTOS DE HIGIENE BUCAL .....	24
4.2.1.	Calibración general con patrones externos.....	25
4.2.2.	Calibración por adición de patrón .....	31
4.3.	PRODUCTOS ALIMENTICIOS: AGUAS Y SAL.....	35
4.3.1.	Calibración general con patrones externos.....	35
4.3.2.	Calibración por adición de patrón .....	37
4.4.	DETERMINACION DE INTERFERENCIA DEL FOSFATO EN LA DETERMINACION DE FLUORUROS .....	41
5.	CONCLUSIONES.....	48
6.	BIBLIOGRAFÍA .....	49

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. ION FLUORURO

El flúor es miembro de la familia de los halógenos con el número y peso atómicos más bajos. Aunque sólo el isótopo con peso atómico 19 es estable, se han preparado de manera artificial los isótopos radiactivos, con pesos atómicos 17 y 22, el flúor es el elemento más electronegativo, y por un margen importante, el elemento no metálico más energético químicamente.

El flúor elemental es un gas de color amarillo pálido a temperaturas normales. El olor del elemento es algo que está todavía en duda. La reactividad del elemento es tan grande que reacciona con facilidad, a temperatura ambiente, con muchas otras sustancias elementales, entre ellas el azufre, el yodo, el fósforo, el bromo y la mayor parte de los metales. Dado que los productos de reacción con los no metales son líquidos o gases, las reacciones continúan hasta consumirlo por completo, con frecuencia con producción considerable de calor y luz. En las reacciones con los metales forma un fluoruro metálico protector que bloquea una reacción posterior a menos que la temperatura se eleve. El aluminio, el níquel, el magnesio y el cobre forman tales películas de fluoruro protector.

El flúor reacciona con violencia considerable con la mayor parte de los compuestos que contienen hidrógeno, como el agua, el amoníaco y todas las sustancias orgánicas, sean líquidos, sólidos o gases. La reacción del flúor con el agua es compleja y produce principalmente fluoruro de hidrógeno y oxígeno, así como cantidades menores de peróxido de hidrógeno, difluoruro de oxígeno y ozono. El flúor desplaza otros elementos no metálicos de sus compuestos, aun aquellos muy cercanos en cuanto a actividad química. Desplaza el cloro del cloruro de sodio y el oxígeno en la sílica, en vidrio y en algunos materiales cerámicos. En ausencia de fluoruro de hidrógeno, el flúor no ataca en forma significativa al cuarzo o al vidrio, ni aun después de varias horas a temperaturas hasta de 200°C (390°F).

El flúor es un elemento muy tóxico y reactivo. Muchos de sus compuestos, en especial los inorgánicos, son también tóxicos y pueden causar quemaduras severas y profundas. Hay que tener cuidado para prevenir que líquidos o vapores entren en contacto con la piel y los ojos.

Se estima que se halla en un 0,065% en la corteza terrestre; es casi tan abundante como el carbono, el nitrógeno o el cloro, mucho más que el cobre o el plomo, aunque mucho menos que el hierro, aluminio o el magnesio. Los compuestos cuyas moléculas contienen átomos de flúor están ampliamente distribuidos en la naturaleza. Muchos minerales contienen cantidades pequeñas del elemento, y se encuentra tanto en rocas ígneas como en rocas sedimentarias.

Una de las formas en que se puede presentar es como molécula diatómica, así, el flúor diatómico es un gas natural en condiciones normales, de color amarillo pálido y con un olor penetrante similar al del ozono o el cloro, es muy corrosivo y se maneja con recipientes de teflón o acero especial.

En disolución acuosa, el flúor suele aparecer en forma del ion fluoruro ( $F^-$ ), generalmente formando fluoruros pero también existen fluorocomplejos como el  $[FeF_4]^-$  o el  $H_2F^+$ . El ión fluoruros proviene de las sales del ácido fluorhídrico (HF). En general, son sustancias incoloras, a no ser que el contranión sea un grupo coloreado. Cuando el  $F^-$  esta unido a elementos alcalinos, son solubles e higroscópicos, mientras que cuando esta unido a elementos alcalinotérreos, son poco solubles.

En todos los compuestos de flúor la alta electronegatividad de este compuesto indica que el átomo de flúor tiene un exceso de carga negativa. Es conveniente, sin embargo, dividir los fluoruros binarios inorgánicos en sales (red iónica), fluoruros metálicos no volátiles y fluoruros volátiles, la mayor parte de no metales. Algunos hexafluoruros metálicos y los fluoruros de gases nobles muestran volatilidad que son frecuencia está asociada a un compuesto molecular. La volatilidad se asocia a menudo con números de oxidación altos para el elemento positivo.

Los metales suelen formar fluoruros iónicos no volátiles, donde la transferencia electrónica es sustancial y la red cristalina está determinada por el tamaño iónico y la interacción electrostática predecible. Cuando el número de coordinación y la valencia son la misma, por ejemplo en  $BF_3$ ,  $SiF_4$  y  $WF_6$ , el enlace entre el metal y el flúor no es común; los compuestos resultantes son muy volátiles y los sólidos muestran redes moleculares más que estructuras cristalinas iónicas. Para números de oxidación superiores, las redes iónicas simples son menos comunes y, mientras que el enlace entre el átomo central y el flúor requiere aún transferencia de alguna carga al flúor, las estructuras moleculares son identificables en las fases condensadas.

Además de los fluoruros binarios, se ha aislado un número muy grande de complejos, a menudo con un anión fluoruro que contiene un átomo central de número de oxidación alto. Los fluoruros binarios salinos muestran una gran tendencia a combinarse con otros fluoruros binarios para formar numerosos complejos o sales dobles.

Los compuestos de carbono que contienen flúor pueden dividirse en hidrocarburos fluorados y derivados (compuestos orgánicos del flúor), y los fluorocarburos y sus derivados. El átomo de flúor unido al anillo aromático, como en el fluorobenceno, es poco reactivo. Además reduce la reactividad de toda la molécula. Por ejemplo, aquellos colorantes que contienen flúor unido al anillo aromático son más resistentes a la oxidación y más sensibles a la luz, que los que no lo contienen. La mayor parte de los compuestos alifáticos, como los fluoruros de alquilo, son inestables y pierden fluoruro de hidrógeno con facilidad. Estos compuestos son difíciles de preparar y conservar, y es poco probable que se vuelvan importantes.

En términos de aplicación, los compuestos que contienen flúor se utilizan para incrementar la fluidez del vidrio fundido y escorias en la industria vidriera y cerámica. El espato flúor (fluoruro de calcio) se introduce dentro del alto horno para reducir la viscosidad de la escoria en la metalurgia del hierro. La criolita,  $Na_2AlF_6$ , se utiliza para formar el electrólito en la metalurgia del aluminio. El óxido de aluminio se disuelve en

este electrólito, y el metal se reduce, eléctricamente, de la masa fundida. El uso de halocarburos que contienen flúor como refrigerante se patentó en 1930, y estos compuestos estables y volátiles encontraron un mercado como propelentes de aerosoles, así como también en refrigeración y en sistemas de aire acondicionado. Sin embargo, el empleo de fluorocarburos como propelentes ha disminuido en forma considerable a causa del posible daño; a la capa de ozono de la atmósfera. Un uso del flúor, muy importante durante la Segunda Guerra Mundial, fue un el enriquecimiento del isótopo fisiónable  $^{235}\text{U}$ ; el proceso más importante empleaba hexafluoruro de uranio. Este compuesto estable y volátil fue con mucho el material más adecuado para la separación del isótopo por difusión gaseosa.

Mientras que para los consumidores la utilización de compuestos de flúor en la industria pasa casi inadvertida, algunos compuestos se han vuelto familiares a través de usos menores pero importantes, como aditivos en pastas de dientes y superficies fluoropoliméricas antiadherentes sobre sartenes y hojas de afeitar (teflón por ejemplo).  
[2]

En la tabla 1 se muestran las propiedades químicas del flúor:

*Tabla 1. Propiedades químicas del flúor.*

<b>Nombre</b>	Flúor
<b>Número atómico</b>	9
<b>Valencia</b>	-1
<b>Estado de oxidación</b>	-1
<b>Electronegatividad</b>	4,0
<b>Radio covalente (Å)</b>	0,72
<b>Radio iónico (Å)</b>	1,36
<b>Radio atómico (Å)</b>	-
<b>Configuración electrónica</b>	$1s^2 2s^2 2p^5$
<b>Primer potencial de ionización (eV)</b>	17,54
<b>Masa atómica (g/mol)</b>	18,9984
<b>Densidad (g/ml)</b>	1,11
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	-188,2
<b>Punto de fusión (°C)</b>	-219,6
<b>Descubridor</b>	Moissan en 1886

La química del flúor y de los halógenos en general se entiende fácilmente ya que se disponen muchos datos estructurales y fisicoquímicos para la mayoría de sus compuestos.

Aunque es un halógeno, la química del flúor difiere de la de los demás elementos de esta familia. Estas diferencias pueden ser asociadas a cuatro factores:

1. La energía de disociación de la molécula del flúor es muy baja.
2. Energía de enlace alta en la unión del flúor y otros elementos.
3. Radio atómico e iónico son muy pequeños.
4. Es el elemento más electronegativo y reactivo.

Las energías de disociación de los halógenos en KJ/mol son las siguientes:

- Flúor: 157,74
- Cloro: 243,5
- Bromo: 192,88
- Yodo: 151,04

La facilidad de disociación del flúor es la raíz de su alta reactividad, el yodo se disocia parecido pero sus enlaces son mucho más débiles comparados a los del flúor debido a su gran energía de enlace, lo cual favorece la formación de fluoruros.

[17]

## ***1.2. EFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA***

En el agua, aire, plantas y animales hay presentes pequeñas cantidades de flúor. Como resultado los humanos están expuestos al flúor a través de los alimentos y el agua potable y al respirar el aire. El flúor se puede encontrar en cualquier tipo de comida en cantidades relativamente pequeñas. Se pueden encontrar grandes cantidades de flúor en el té y en los mariscos.

El flúor es esencial para mantener la solidez de nuestros huesos. El flúor también nos puede proteger del decaimiento dental, si es aplicado con el dentífrico dos veces al día. Si se absorbe flúor con demasiada frecuencia, puede provocar caries, osteoporosis y daños a los riñones, huesos, nervios y músculos.

Las industrias liberan la forma gaseosa del flúor. Este gas es muy peligroso, ya que en elevadas concentraciones puede causar la muerte. En bajas concentraciones puede causar irritaciones de los ojos y la nariz.

El ión fluoruro aportado por la alimentación se absorbe a nivel gastrointestinal en forma pasiva. Los iones fluoruro aportados por el agua bebibla son los más fáciles de asimilar (86 a 97%) mientras que la ingesta de importantes cantidades de calcio, sobre todo en forma de productos lácteos, puede disminuir la absorción normal de los fluoruros en un 50% aproximadamente. Los fluoruros absorbidos se concentran en el plasma en una proporción equivalente al aporte. Se desencadena entonces un proceso de regulación tendiente a restablecer los valores normales de concentración, comprendidos entre 0,05 y 0,5 ppm.

Si el aporte fluorado es bajo y constante, la excreción urinaria es casi equivalente al aporte.

En caso de aportes importantes, sólo la mitad de los fluoruros se elimina a través de los riñones y el 30% se deposita en el esqueleto en forma de fluorapatita. Esta formación es más o menos reversible en función de la velocidad de renovación del hueso, su grado de vascularización y el aprovisionamiento en flúor. El flúor se filtra entonces a nivel de los glomérulos y es eliminado por orina. El 15% podrá acumularse en las estructuras amelares y dentinarias durante su período pre-eruptivo. La dentina secundaria, cercana a la pulpa, se irá enriqueciendo con el flúor a lo largo de toda su existencia.

### **1.2.1. Efectos beneficiosos sobre la salud humana**

El flúor es esencial para proteger al ser humano del decaimiento dental y mantener la solidez de los huesos, si es ingerido en la dosis recomendada.

El flúor tiene acciones cariostáticas, es decir inhibe o detiene el inicio o el desarrollo de la caries dental a través de las siguientes acciones:

- Inhibe la pérdida de minerales de la superficie dental (desmineralización) y favorece la reconstrucción de los cristales de calcio y fosfato, ambos componentes minerales del diente (remineralización).
- Aumenta la resistencia a los ácidos.
- Previene e inhibe la formación de placa bacteriana alterando la adherencia, crecimiento y metabolismo de las bacterias. Inhibe varias enzimas producidas por las bacterias, lo cual les limita la ingesta de glucosa reduciendo la cantidad de ácido producida por las mismas. El flúor también está presente en la saliva y en el fluido crevicular proveniente de las encías.
- Interviene en la maduración de dientes primarios (dientes de leche).

En relación con el mantenimiento de la solidez de los huesos, el flúor favorece la formación ósea ya que participa en la formación y mantenimiento de los huesos actuando sobre los osteoblastos (células del hueso) aumentando la densidad ósea. En este sentido, el fluoruro de sodio ha sido investigado por sus posibles efectos contra la pérdida ósea y la osteoporosis. Altas dosis de fluoruro de sodio (50 mg /día) han demostrado aumentar la masa ósea notablemente pero no disminuir el riesgo de sufrir fracturas ya que el hueso formado es quebradizo más allá de los efectos secundarios producidos por la alta ingesta de fluoruros. Ciertas investigaciones sugieren que dosis bajas dadas por un tiempo prolongado (20-50 mg/día) de fluoruro en combinación con calcio y vitamina D podrían tener beneficios sobre la densidad ósea, aumentándola y reduciendo el riesgo de fracturas vertebrales.

A la vista de estos resultados, el uso de fluoruro de sodio para el tratamiento de osteoporosis es, hoy en día, ciertamente controvertido. [2]

### **1.2.2. Deficiencia de flúor**

Como ya se ha comentado, la consecuencia casi directa de una ingesta deficiente de flúor por el ser humano es un aumento en la incidencia y severidad de las caries dentales y la aparición de síntomas de fragilidad ósea. Esta deficiencia en el aporte de flúor al organismo puede darse por varias circunstancias:

- Poco consumo de agua.
- Poca o ninguna higiene bucal.
- Consumo excesivo de azúcar y alimentos refinados.
- Algunos medicamentos ricos en hidróxido de aluminio o suplementos con cantidades muy altas de calcio, pueden disminuir la absorción de flúor.

### 1.2.3. Exceso de flúor

El fluoruro es una sustancia tóxica. Si se ingiere en grandes cantidades se pueden mostrar síntomas de alteraciones en huesos y dientes, en el sistema nervioso y muscular. En ciertas circunstancias, estas alteraciones pueden provocar incluso la muerte.

La toxicidad del exceso de flúor se puede dividir en:

Toxicidad aguda: Se da ante una ingesta de grandes cantidades de fluoruro. Normalmente es causada por accidentes. Por ello los productos que tengan fluoruro concentrado deben ser almacenados en lugares fuera del alcance de niños. La dosis mínima que puede desencadenar un cuadro de toxicidad es de 5 mg/Kg de peso corporal. La dosis letal se calcula entre 5 a 10 gramos de fluoruro de sodio en el adulto de 70 Kg. (32-64 mg/Kg. peso corporal) y de 500 mg en niños pequeños. Los signos y síntomas que siguen a una ingesta excesiva de flúor son: Náuseas, vómitos, dolor abdominal. Ocasionalmente aumento de salivación (sialorrea), lagrimeo, diarrea, dolor de cabeza, sudoración fría y convulsiones. Si el cuadro progresa puede dar debilidad y espasmos musculares. El centro respiratorio se deprime, se desarrolla acidosis respiratoria y arritmias cardíacas seguidas de estado de coma y muerte.

Toxicidad crónica: Se refiere a la acumulación de fluoruros en los órganos y tejidos de nuestro organismo debido a la exposición prolongada de fluoruro en el tiempo. Es mucho más frecuente que la anterior. Ante una sobre exposición con fluoruro se produce fluorosis dental seguida de fluorosis esquelética. La **Fluorosis dental** se da normalmente por la ingesta de agua con alta cantidad de flúor mayor a 2 mg/litro-2 ppm durante el período de desarrollo dentario, previo a la erupción del 1 molar permanente, generalmente antes de los 8 años de edad. Una vez que el esmalte del diente ha madurado deja de ser susceptible. Es decir, el riesgo de fluorosis finaliza alrededor de los 8 años. Los signos de presencia de esta enfermedad se determina en la aparición de líneas delgadas blancas en la superficie dental confluencia de las áreas afectadas dando un diente blanquecino opaco (tiza), pigmentaciones marrones difusas, irregularidades del esmalte (porosidades), alta fragilidad del diente a la exploración y masticación. La **fluorosis esquelética** se da por la ingesta excesiva de fluoruro de al menos 10 a 25 mg/día por 10 años o más lo que trae consecuencias a nivel óseo. Se manifiesta de acuerdo a los siguientes parámetros:

- Aumento anormal de la densidad ósea (osteosclerosis).
- Calcificaciones en ligamentos y tendones.
- Exostosis (formación ósea normal que sobresale de la superficie del hueso).
- Entumecimiento y dolor en las articulaciones.
- Inmovilidad.
- Hiper calcificación de vértebras, dando complicaciones neurológicas por compresión de nervios (médula espinal).

### 1.2.4. Dosis adecuada y recomendada de flúor

En la siguiente tabla se exponen los valores de la ingesta adecuada y recomendada de flúor según el Departamento de Nutrición del IOM (Institute of Medicine: Instituto de Medicina) tanto para bebés, niños y adultos.

Tabla 2. Dosis adecuadas de flúor según edad y sexo.

Infantes (meses)	mg/día
0-6	0.01
7-12	0.5

Edad (años)	Hombres(mg/día)	Mujeres(mg/día)
1-3	0.7	0.7
4-8	1	1
9-13	2	2
14-70	4	3
+70	4	3
Embarazo	-	3
Lactancia	-	3

### 1.2.5. Dosis máxima tolerable

El Instituto de Medicina de la Academia Nacional de Ciencias (Institute of Medicine of the National Academy of Sciences) ha establecido la ingesta máxima tolerable de flúor para individuos sanos. [3]

Tabla 3. Dosis máxima tolerable de flúor según edad y sexo.

Infantes (meses)	mg/día
0-6	0.7
7-12	0.9

Edad (años)	Hombres(mg/día)	Mujeres(mg/día)
1-3	1.3	1.3
4-8	2.2	2.2
9-13	10	10
14-70	10	10
+70	10	10
Embarazo	-	10
Lactancia	-	10

La fuente más importante de fluoruro en la dieta es el agua de consumo. La fluoración del agua tiene como fin aportar la cantidad de flúor necesaria. Las concentraciones óptimas de fluoruro en las aguas de consumo oscilan entre 0.7 a 1.2 mg/litro dependiendo del clima (0.7-1.2 ppm). Con concentraciones menores a 0.7 ppm se recomienda el uso de suplementos fluorados.

### ***1.3. EFECTOS AMBIENTALES DEL FLÚOR***

El flúor está presente en la corteza terrestre de forma natural, pudiendo ser encontrado en rocas, carbón y arcilla. Los fluoruros son liberados al aire cuando el viento arrastra el suelo. Los procesos de combustión en las industrias pueden liberar fluoruro de hidrógeno al aire. Los fluoruros que se encuentran en el aire acabarán depositándose en el suelo o en el agua.

Cuando el flúor se fija a partículas muy pequeñas puede permanecer en el aire durante un largo periodo de tiempo. Cuando el flúor del aire acaba en el agua se instala en los sedimentos. Cuando acaba en los suelos, el flúor se pega fuertemente a las partículas del suelo.

En el medio ambiente el flúor no puede ser destruído; solamente puede cambiar de forma. El flúor que se encuentra en el suelo puede acumularse en las plantas. La cantidad de flúor que tomen las plantas depende del tipo de planta, del tipo de suelo y de la cantidad y tipo de flúor que se encuentre en el suelo. En las plantas que son sensibles a la exposición del flúor incluso bajas concentraciones de flúor pueden provocar daños en las hojas y una disminución del crecimiento.

Los animales que ingieren plantas que contienen flúor pueden acumular grandes cantidades de flúor en sus cuerpos. El flúor se acumula principalmente en los huesos. Como consecuencia, los animales expuestos a elevadas concentraciones de flúor sufren de caries y degradación de los huesos. Demasiado flúor también puede provocar la disminución de la cantidad de alimento tomado por el estómago y puede alterar el desarrollo de las garras. Por último, puede provocar bajo peso al nacer.

## **1.4. MUESTRAS QUE CONTIENEN FLUOR**

Como ya se ha comentado, el flúor es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza ocupando el puesto numero 17. Se encuentra en diferentes minerales (fluorita, criolita, fluorapatita), en el agua de mar y en la atmósfera, en la vegetación, en diferentes alimentos y bebidas.

### **1.4.1. Alimentos con mayor aporte y principales fuentes de flúor**

Aguas fluoradas (contienen entre 0.7 - 1.2 mg F/L)

Té (1 a 6 mg F/L)

Pescados de mar (sardinas, salmón, bacalao, mariscos: 0.01 a 0.17 mg F/100 g)

Gelatinas

Pollo

Leche fluorada (0.1 a 0.2 mg F/ L)

Leche materna (0.007 a 0.01 mg F/L)

Sal fluorada

Vegetales verdes: lechuga, espinaca...

Patatas

Alimentos y bebidas preparados con aguas fluoradas

Productos dentales

Suplementos de flúor

[3]

### **1.4.2. Fluoruros en sales**

El cuerpo humano es un 75% agua salada, de modo que la sal es necesaria para realizar las funciones corporales: regula el contenido de líquido, mantiene la tensión de los tejidos y hace posible el funcionamiento de los músculos y los nervios.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda tomar una cantidad de unos 6 g de sal diarios, como los alimentos ingeridos y el agua también contienen sal, basta con unos 3 g adicionales, ya que además es fuente principal de Cloro y Sodio, dos elementos imprescindibles para el organismo.

La sal, al ser un producto de consumo cotidiano es perfecta para ser una fuente de fluoruros y prevenir todas las enfermedades que acarrea la ausencia de este. Además, gracias a otros componentes de la sal como el yodo, se previenen también otro tipo de enfermedades como las enfermedades mentales. Para que la sal contenga el aporte necesario de fluoruros hay que realizar una fluoración a la sal ya que por si sola no contiene fluoruros.

El proceso de fluoración de la sal consiste en añadir normalmente unos 200 o 250 mg de fluoruro de sodio por cada kg de sal, consiguiendo así el aporte de flúor necesario y recomendado para la ingesta. [12] [13]

### **1.4.3. Fluoruros en aguas**

El agua de abastecimiento puede contener fluoruros de forma natural o por haber sido adicionado en cantidades controladas. Conocer la concentración existente en el agua de abastecimiento público es muy importante ya que tanto el exceso como la ausencia de este son peligrosos para la salud humana.

La concentración recomendada de fluoruros para el agua de abastecimiento es más o menos de 1 ppm. Como ya se ha dicho antes que el exceso de flúor también es perjudicial para la salud se puso un límite de concentración máximo de 1,5 ppm establecido por el Real Decreto 140/2003 del 7 de Febrero. [15]

### **1.4.4. Fluoruros en productos de higiene bucal**

Existe una gran variedad de productos de higiene bucal como colutorios, pastas de dientes o hilo dental que contienen fluoruros, puesto que son muy importantes para la salud, sobre todo la dental.

En el caso de las pastas de dientes, la concentración máxima permitida es del 0,15% en fluoruros, es decir, 1500 ppm. Los dentífricos que contengan más de 1000 ppm de fluoruros deben ser de uso exclusivo para adultos. Dependiendo de la marca y el tipo de dentífrico, el flúor puede ir añadido como fluoruro sódico o como monofluorofosfato de sodio. [1]

Los colutorios tienen concentraciones mas variables dependiendo el tipo, existen colutorios de baja potencia/alta frecuencia y de alta potencia/baja frecuencia, los primeros tienen una concentración que varia entre los 100 y 250 ppm, los de alta potencia pueden llegar a tener concentraciones de unos 1000 ppm, dependiendo del tipo de colutorio se recomienda un uso diario o un uso semanal respectivamente. Los colutorios también suelen llevar alcohol debido a su poder antiséptico, en el caso de niños deben usarse colutorios con contenido bajo en flúor y sin alcohol. [16]

## **1.5. METODOS Y TECNICAS DE ANALISIS PARA FLUORUROS**

Existen diversas técnicas y métodos para analizar fluoruros tanto cualitativamente como cuantitativamente. En este proyecto se ha utilizado la Potenciometría directa con un electrodo selectivo de iones fluoruros, ya que es una de las técnicas más efectivas y simples. A continuación se muestran algunos métodos de análisis incluido el elegido para este trabajo.

### **1.5.1. Método espectrofotométrico**

En el caso de análisis de fluoruros, el principio de este método se basa en la reacción entre los iones fluoruro y el complejo colorido de Zirconilo-SPADNS. Este método cubre la determinación de fluoruros en un rango de concentraciones de 0 mg F/L a 1,4 mg F/L.

El fluoruro reacciona con el Zirconilo del complejo Zr-SPANDS formando otro anión complejo e incoloro ( $\text{ZrF}_6^{2-}$ ). Al aumentar el contenido de fluoruro, la intensidad del color disminuye. Siendo por lo tanto la absorbancia inversamente proporcional a la concentración de fluoruros. La reacción se lleva a cabo en medio ácido. La selección del colorante para este método rápido está regida en gran parte por la tolerancia a esos iones. [4]

### **1.5.2. Cromatografía iónica**

Esta técnica ha cobrado gran importancia en las últimas décadas para el análisis de trazas de iones como el fluoruro, sobre todo se usa en análisis de aguas y medio ambiente.

Consiste en columnas con resinas de intercambio iónico por las que pasa la muestra iónica, una vez dentro se va desionizando debido a los distintos tiempos de retención de cada ion en la resina, una vez ha salido la muestra separada de la columna, se utiliza un detector que en función de los tiempos que han necesitado para salir de la columna dará el correspondiente cromatograma donde los distintos máximos señalarán el ion que ha sido detectado (Análisis cualitativo) y el área correspondiente dirá la cantidad presente de dicho ion (Análisis cuantitativo). [11]

### 1.5.3. Método colorimétrico

Consiste en la reacción del fluoruro en una muestra que ha sido acidificada con nitrato de torio previamente, para crear un complejo que se colorea con indicador rojo de alizarina. La determinación del fluoruro se lleva a cabo comparando el color obtenido en la muestra con una disolución de fluoruros estándar de concentración conocida.

Esta técnica es un análisis cuantitativo que requiere que la cantidad de nitrato de torio utilizado en la muestra sea exactamente la misma utilizada en la disolución estándar de fluoruro, además, la comparación de color debe realizarse en el punto final de la reacción. [14]

### 1.5.4. Potenciometría directa. Electrodo selectivos de iones

Los electrodos selectivos de iones son medios de medición casi ideales debido a su aptitud para vigilar selectivamente la actividad de ciertos iones en disolución, además, no contamina la muestra y no le afecta el color o la turbidez de la misma.

Consiste en un proceso de intercambio iónico en los sitios activos en la superficie o en la capa hidratada del electrodo. El potencial de un electrodo selectivo de iones está compuesto por dos o más contribuciones provenientes de los diferentes procesos en las interfases y en el seno del material de la membrana activa. Si ocurre una separación de cargas entre los iones presentes en una interfase, se genera una diferencia de potencial a través de la misma. El problema radica en encontrar una interfase cuya composición favorezca selectivamente un tipo iónico sobre todos los demás. El primer electrodo selectivo que se hizo fue el de pH, sensible a los iones de hidrógeno y que se usa para medir los niveles de hidrógeno e hidróxido en solución acuosa. [5]

De estos métodos el más utilizado es el del Electrodo Selectivo de Iones (ESI), por su exactitud, precisión, facilidad de manejo y coste, es por ello que en este proyecto se utilizará dicho electrodo para la determinación de los fluoruros.

#### 1.5.4.1. Electrodo selectivo de Ion Fluoruro

Los fluoruros son determinados potenciométricamente usando un electrodo selectivo de iones específico para fluoruro, en conjunto con un electrodo de referencia y un potenciómetro que cuenta con una escala expandida en milivoltios o un medidor de iones que proporciona una concentración directa en la escala del ión fluoruro.

El electrodo de fluoruro tiene una membrana cristalina de fluoruro de lantano, ( $\text{LaF}_3$ ), y el mecanismo del desarrollo de un potencial sensible al fluoruro a través de la membrana es el siguiente:

La ionización crea una carga en la superficie de la membrana, en las dos interfases. La magnitud de la carga depende de la concentración de ión fluoruro en la disolución. Así, el lado de la membrana que encuentra una concentración de ión fluoruro más baja se

vuelve positivo con respecto a la otra superficie, siendo esta diferencia de carga la que proporciona una medida de la diferencia de concentración de fluoruro en las dos disoluciones.

Uno de los iones que interfiere directamente con las medidas de fluoruro es el ión hidroxilo, y esta interferencia empieza a ser importante a valores de  $\text{pH} > 8$ . A  $\text{pH} < 5$ , los iones hidrógeno también interfieren en las determinaciones de fluoruro total, en este caso se forma fluoruro de hidrógeno no disociado frente al cual el electrodo no tiene respuesta.

Las ventajas del uso de esta técnica en el análisis de fluoruros son:

- No se ve afectado por el color o turbidez de la muestra.
- Puede medir muestras dentro de un rango de concentración muy amplio.
- Duradero y fuerte.
- Respuesta rápida de los resultados.
- Medición en tiempo real.
- Bajo coste de operación.
- Fácil de usar.

También tienen algunos inconvenientes:

- Problemas con interferencias entre los iones y otros elementos.
- Posible acomplejamiento de las muestras.

[4]

## 2. OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es determinar cuantitativamente el contenido en fluoruros de productos de higiene bucal y, secundariamente, en aguas tanto minerales como de abastecimiento y sal fluorada y yodada. Para ello, previamente se llevaran a cabo experimentos de optimización de la cantidad de TISAB a utilizar y del rango de linealidad del electrodo.

Asimismo se utilizaran distintos métodos de calibración, en concreto, la calibración con patrón externo y la calibración por adición de patrón al objeto de determinar si ambas son o no fiables a la hora de la citada cuantificación y, en su caso, cuál de ellas es más adecuada.

Finalmente se estudiará la conocida interferencia de los iones fosfato en la determinación de fluoruros con electrodos selectivos y, si es posible, como soslayarla sin una separación previa.

## 3. EXPERIMENTAL

### 3.1. ELECTRODO SELECTIVO DE IONES

#### 3.1.1. Controlador

El controlador empleado en este proyecto es un equipo “Jenway” modelo 3020 que permite la conexión de un electrodo selectivo de iones, un electrodo de referencia y una sonda de temperatura. La señal eléctrica viene expresada en milivoltios y la temperatura en °C.

#### 3.1.2. Electrodo selectivo de fluoruros marca CRISON modelo 96 55

El electrodo selectivo de fluoruro está diseñado para medir concentraciones y actividades del ion fluoruro. La membrana está ubicada en la parte inferior del electrodo y no precisa el relleno con electrolito interno. Es un electrodo indicador que necesita trabajar siempre junto a uno de referencia.

Tabla 4. Características electrodo selectivo de fluoruros CRISON 96 55.

<b>Tipo de electrodo</b>	Indicador
<b>Tipo de membrana</b>	Cristal de LaF3
<b>Escala de medida</b>	0.02 mg/l - 20 g/l
<b>Escala lineal de medida</b>	A partir de 0.1 mg/l
<b>Pendiente en zona lineal</b>	$55 \pm 4$ mV / pF a $20 \pm 5$ °C
<b>Condiciones de trabajo</b>	pH 4 – pH 8 , 5°C - 50 °C
<b>Electrolito del electrodo de referencia</b>	LiCH <sub>3</sub> COO 0.1 M
<b>Ajustador fuerza iónica</b>	TISAB
<b>Conector</b>	BNC
<b>Material cuerpo</b>	Plástico

A continuación se enumeran algunas de las características de este electrodo:

*Interferencias:* OH<sup>-</sup> y altas concentraciones de complejantes de lantano (citratos, fosfatos, bicarbonatos). Evitar las medidas en disolventes orgánicos y soluciones conteniendo tensoactivos.  
Las interferencias de Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> se eliminan con el TISAB.

*Precisión:* En ausencia de iones interferentes, la precisión es mejor que  $\pm 0.5$  mV, que corresponde al  $\pm 2\%$  de la concentración medida.

*Mantenimiento:* Posibles depósitos formados sobre la membrana se eliminan sumergiendo el electrodo en agua destilada durante unos minutos. A continuación acondicionar el electrodo sumergiéndolo en una disolución de fluoruro diluida (10<sup>-3</sup> M) ausente de TISAB.

*Almacenamiento:* El electrodo de F<sup>-</sup> se debe almacenar seco y limpio, protegido con su capuchón protector. Nunca almacenar el electrodo en una disolución que contenga TISAB.

[6]

### 3.1.3. Electrodo de referencia Ag/AgCl marca CRISON modelo 52 40

El 52 40 es un electrodo de referencia de uso general. Este electrodo genera un potencial constante frente al que se compara el obtenido por el electrodo indicador. El electrolito de referencia no debe alterar la concentración de los iones que se analizan.

*Tabla 5. Características electrodo de referencia Ag/AgCl CRISON 52 40.*

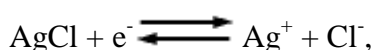
<b>Temperatura de trabajo</b>	0°C – 100°C
<b>Elemento de referencia</b>	Cristales de Ag/AgCl encapsulados
<b>Diafragma</b>	Cerámico
<b>Electrolito</b>	CRISOLYT
<b>Material del cuerpo</b>	Vidrio

Limitaciones:

- El electrolito de referencia debe ser siempre KCl 3M.
- Soluciones de muy baja conductividad o muy viscosas.
- Muestras con coloides o sólidos en suspensión que pueden obturar el diafragma cerámico fácilmente.
- Temperaturas > a 80 °C.

Está formado por un hilo de Ag sobre el cual se deposita AgCl, generalmente por vía electroquímica, en una solución de NaCl o KCl, en la cual el hilo de Ag actúa como ánodo.

La reacción electródica es la siguiente:



y su potencial de equilibrio a 25°C es:

$$E = 0.2224 - 0.059 \log [\text{Cl}^-].$$

[7] [8]

### **3.1.4. Sonda de temperatura**

Proporciona la temperatura de la disolución que se esté midiendo en ese momento en grados centígrados con una precisión de 0,1 (°C).

## **3.2. MATERIAL Y REACTIVOS**

### **3.2.1. Material**

- Agitador y núcleos magnéticos
- Balanza analítica de precisión 0,1 mg
- Baño de agua a temperatura ambiente
- Matraces aforados de 100 y 1000 ml
- Pipetas volumétricas y aforadas de 1, 2, 5, 10 y 50 ml
- Pipetas automáticas de rango 10 a 100 µl
- Probeta de 50 ml
- Vasos de precipitados de 100, 250 y 500 ml
- Vidrios de reloj pequeños
- Pipeteadores y/o peras de succión
- Frasco cuentagotas con agua desionizada
- Varilla de vidrio y cuentagotas
- Placa calefactora con sistema de agitación magnética

### **3.2.2. Reactivos y muestras**

- Agua desionizada para preparar las distintas disoluciones.
- Electrolito para el electrodo de referencia  $\text{LiCH}_3\text{COO}$  0.1 M.
- Disolución acondicionadora TISAB III.

Se disolvió, con agitación, 75 ml de ácido acético glacial de marca Normapur (Prolabo) del 100% de pureza, 4 g de ácido ciclohexilendinitrilotetraacético de marca Acros Organics con un 98% de pureza y 58 g de NaCl marca Scharlow del 99,8% de pureza en 500 ml de agua destilada. Posteriormente se enfriaron esos 500 ml en un baño de hielo y se añadió, con precaución, una disolución de NaOH, marca Labkem del 100% de pureza, 5M hasta que la solución alcanzase un pH comprendido en el intervalo 5,0 y 5,5. Finalmente, se diluyó hasta 1000 ml, se homogeneizó la disolución y se trasvaso a un frasco de plástico opaco para su posterior uso.

- Disolución patrón “madre” de NaF, 1 g/l F<sup>-</sup> (1000 ppm F<sup>-</sup>)

El peso teórico de NaF para que la disolución fuera de 1000 ppm era 2,2105 g, el peso usado en este proyecto fue de 2,2135 g de NaF marca Probus del 99% de pureza (reactivo analítico, secado durante 2 horas a 120°C) y se disolvieron en 1 litro de agua desionizada. La concentración real obtenida fue de 1001,34 ppm.

- Disolución patrón “madre” de Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F, 1 g/l F<sup>-</sup> (1000 ppm F<sup>-</sup>)

El peso teórico de Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F para que la disolución fuera de 1000 ppm era 7,5789 g, el peso usado en este proyecto fue de 7,5826 g de Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F marca Alfa Aesar CAS: 10163-15-2 (reactivo analítico, envasado al vacío y protegido de la humedad) y se disolvieron en 1 litro de agua desionizada. La concentración real obtenida fue de 1000,48 ppm.

- Fosfato sódico (PO<sub>4</sub>Na<sub>3</sub>) marca Probus 99% de pureza.

Con el fosfato sódico no se realizó ninguna disolución madre sino que se calculo el peso de reactivo que se debía añadir en los matraces de 100 ml para obtener concentraciones de 25 y 50 ppm de fosfato en dichas disoluciones. Los pesos teóricos calculados fueron 0,01 g y 0,02g respectivamente, los pesos reales utilizados fueron 0,0108 g y 0,0221 g.

- Tres colutorios de la marca Carrefour, con diferentes concentraciones de fluoruro, añadido en forma de NaF, los cuales se denominaron Colutorio A, Colutorio B y Colutorio C y cuyas concentraciones en iones fluoruro se muestran a continuación:

Colutorio A: 90 ppm de F<sup>-</sup>  
Colutorio B: 113 ppm de F<sup>-</sup>  
Colutorio C: 226 ppm de F<sup>-</sup>

- Tres pastas de dientes de las marcas Carrefour, Binaca y Colgate las cuales se denominaron Pasta 1, Pasta 2 y Pasta 3, respectivamente y cuyas concentraciones en iones fluoruro y composición se expresan a continuación:

Pasta 1: 1450 ppm de F<sup>-</sup>, añadidos como monofluorofosfato de sodio.  
Pasta 2: 1450 ppm de F<sup>-</sup>, añadidos como fluoruro de sodio.  
Pasta 3: 1450 ppm de F<sup>-</sup>, de los cuales 1000 ppm se añadieron como monofluorofosfato de sodio y 450 ppm como fluoruro de sodio.

- Sal fluorada de la marca Costa, con un contenido nominal en flúor de 12,5 mg por cada 100 g de sal.

- Tres aguas minerales de las marcas Turbon, Aquabona y Lunares. En la etiqueta el fabricante no señala la presencia de fluoruros (tampoco su ausencia).

- Agua de abastecimiento, tomada el día 03/07/13 en Zaragoza.

### **3.3. PROCEDIMIENTO**

#### **3.3.1. Calibración con patrones externos**

La calibración con patrón externo se basa en la preparación de una serie de patrones (en este caso, de fluoruros) de concentración perfectamente conocida y su posterior medida en el equipo instrumental (un electrodo selectivo de fluoruros). Cada uno de esos patrones proporcionará un valor experimental que luego se relacionará con la concentración que lo ha generado a través de un ajuste por mínimos cuadrados.

En el presente proyecto, los patrones se han preparado a partir de una disolución de fluoruros de 1000 ppm (concentración teórica) – o de 100 ppm, en su caso- en matraces aforados de 100 mL. Salvo en el experimento de variación del % de TISAB en las disoluciones, el contenido en TISAB fue de 50 ml y el resto, agua desionizada hasta el enrase.

El ajuste de los datos concentración ( $\log [F^-]$ ) vs señal obtenida (diferencia de potencial, mV) proporciona una curva de calibración que, en la mayoría de los casos, es una recta del tipo  $y = mx + n$ , donde  $m$  es la pendiente,  $n$  la ordenada en el origen,  $y$  es la señal obtenida expresada en mV y  $x$  es el  $\log [F^-]$ .

#### **3.3.2. Calibración por adición de patrón**

La calibración por adición de patrón se basa en la adición de concentraciones conocidas del analito a medir (fluoruros en este caso) a alícuotas de muestra y su posterior medida instrumental. A lo largo del proyecto se han llevado a cabo distintas adiciones de patrón (en función, generalmente, del contenido en fluoruros de las muestras a analizar). Estas adiciones se detallan a lo largo del capítulo de resultados.

Para los colutorios se tomaban 4 ml y, posteriormente, se añadía el volumen correspondiente de la disolución madre de 1000ppm -o 100 ppm, en su caso- para obtener la adición de fluoruros que se deseaba. Además, se añadían los 50 ml de TISAB a cada disolución y se enrasaban con agua desionizada hasta la marca de los matraces de 100 ml.

Para las aguas, tanto minerales como del grifo, se tomaron 50 ml de cada una de ellas y se llevo a cabo el mismo procedimiento, solo que no se utilizó agua desionizada sino que se enrasó con TISAB hasta los 100 ml una vez añadidos los distintos volúmenes de disolución madre.

Las muestras sólidas se disolvieron en 50 ml de TISAB y se llevó a cabo el mismo procedimiento que con los colutorios.

La concentración de flúor desconocida de la muestra ( $C_x$ ) se calculó a partir de la variación de potencial que resulta (AE). [9]

$$Cx = Ca \times A$$

Donde  $C_a$  es la concentración de flúor añadido y A es:

$$A = \frac{1}{10^{AE/S} - 1}$$

, donde AE representa la variación de potencial medio y S es la pendiente del electrodo

El factor A como función de AE se puede obtener en una tabla de incrementos. Dicha tabla ya ha sido calculada para una pendiente teórica a 25° C y para un determinado electrodo selectivo de flúor. En la bibliografía se informa de que el rango óptimo de diferencia de potencial antes y después de la adición del patrón debe ser entre 10 y 30 mV.

### 3.3.3. Preparación de muestras

Las muestras líquidas, como colutorios y aguas, no requieren prácticamente preparación ya que basta con tomar el volumen requerido con una pipeta aforada y verterlo en la disolución que se desee. En todas las disoluciones con colutorios se tomaron 4 ml de éstos, siendo por lo tanto 25 su factor de dilución en un matraz de 100ml; en el caso de las aguas se tomaron 50 ml, por lo que su factor de dilución siempre fue 2.

Las muestras sólidas, requieren ser disueltas para llevar a cabo su medición, en este proyecto todas las muestras sólidas han sido disueltas en vasos de precipitados con 50 ml de TISAB.

La sal fluorada es bastante soluble y no requiere más preparación que pesar con precisión la masa deseada en la balanza analítica y, posteriormente, disolverla en 50 ml de TISAB en un vaso de precipitados, con un poco de agitación ya sea manual o con agitador magnético. Una vez disuelta se procede a trasvasar la disolución al matraz de 100 ml haciendo varios lavados del vaso de precipitados con agua desionizada para asegurarse una transferencia completa de toda la muestra.

Las pastas de dientes, sin embargo, son bastante más complicadas de disolver. El procedimiento es el siguiente: se pesa la pasta correspondiente en la balanza analítica (dentro de un vaso de precipitados limpio y seco), se añaden los 50 ml de TISAB, se introduce un agitador magnético en el vaso, se tapa con un vidrio de reloj pequeño y se coloca una placa calefactora para que vaya calentando la muestra a la vez que se agita y así conseguir una máxima disolución. Este es un procedimiento que requiere cierto grado de atención con el fin de evitar pérdidas de muestra (la mezcla puede hervir y proyectar fuera del vaso cantidades de muestra). Toda esta manipulación de muestra previa a su medida, hace posible que este tipo de muestras den peores resultados en términos de exactitud y precisión.

Una vez disuelta la pasta en el TISAB, es necesario enfriarla como paso previo al enrase con agua destilada (la calibración del matraz se basa en una temperatura de 25 °C). Es importante lograr una transferencia completa del vaso de precipitados al matraz aforado para no perder muestra.

### 3.3.4. Medidas

Los electrodos deben acondicionarse previamente a cada medida. Para ello, se limpian con agua desionizada y posteriormente se secan con papel absorbente sin presionarlos.

El controlador -con el electrodo selectivo de fluoruros, el de referencia Ag/AgCl y la sonda de temperatura debidamente conectados- debe funcionar en modo “REL” y, como paso previo a las medidas, hay que calibrarlo con una disolución blanco. A lo largo de este proyecto el blanco ha sido una disolución al 50% de TISAB y de agua desionizada. La lectura de esa disolución hay que hacerla cero y, a partir de entonces, proceder a las medidas de los distintos patrones/muestras.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. ENSAYO CON TISAB

Para conocer la proporción idónea de TISAB en los análisis a realizar durante todo este proyecto se procedió a determinar el valor de la diferencia de potencial proporcionado por patrones de 5 ppm de  $F^-$  con diferentes proporciones de TISAB como se indica en la tabla 6:

Tabla 6. Resultados ensayos con TISAB.

% TISAB	Señal (mV) (5 ppm $F^-$ )	Temperatura (°C) (5ppm $F^-$ )
0	-391	16,6
10	-387	16,9
20	-385	16,6
30	-384	17,2
40	-383	17,2
50	-382	16,4
60	-382	16,5
70	-382	16,2
80	-381	16,7
90	-382	16,9

A la vista de los resultados mostrados en la tabla 6, parece observarse una estabilización en el valor de la señal a partir de un contenido en TISAB del 50%, por lo cual éste será el valor fijado de contenido en TISAB para todos los análisis a realizar a lo largo de este proyecto.

### 4.2. PRODUCTOS DE HIGIENE BUCAL

A través de procedimientos de calibración con patrón externo y calibración por adición de patrón, se realizaron las medidas de colutorios y pastas de dientes elegidos como muestras y cuyas características se han mostrado en el apartado Experimental. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos tras esas calibraciones.

### 4.2.1. Calibración general con patrones externos

Para la calibración del electrodo y posterior medida de productos de higiene bucal se realizaron varios experimentos con patrones externos para comprobar la linealidad del electrodo utilizado. Como primera aproximación, se prepararon patrones de fluoruro en un rango de concentraciones de 0,05 ppm hasta 100 ppm.

*Tabla 7. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones entre 0,05 y 100 ppm de F<sup>-</sup>*

Pendiente	-56,9753
Ordenada Origen	-366,2741
Coef. Correlación	-0,9998

Esta recta fue utilizada para la obtención de valores cuantitativos en contenido de fluoruros en la pasta de dientes número 3 (1450 ppm de F<sup>-</sup>, de los cuales 1000 ppm se añadieron como monofluorofosfato de sodio y 450 ppm como fluoruro de sodio) y el colutorio bucal B (113 ppm nominales F<sup>-</sup>), obteniendo los siguientes resultados:

*Tabla 8. Resultados obtenidos para la pasta de dientes número 3 utilizando la recta de regresión de la tabla 7.*

Muestras Sólidas	Señal muestra	log[F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (mol/l)	g muestra	% peso
Pasta 3	-133	-4,0943	8,05x10 <sup>-5</sup>	0,4071	3,76x10 <sup>-2</sup>

*Tabla 9. Resultados obtenidos para el colutorio B utilizando la recta de regresión de la tabla 7.*

Muestras líquidas	Señal muestra	log[F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (ppm)	[F <sup>-</sup> ] (ppm) del colutorio
Colutorio B	-156	-3,6906	3,8738	97

Los resultados mostrados en las tabla 8 y 9 no parecen ser los mejores en función de los contenidos reales de fluoruros de ambas muestras. En el caso del colutorio, un error de análisis superior al 14% (113 ppm nominales) y, en el caso de la pasta de dientes, un valor de 375 ppm de fluoruros para un contenido total de 1450 ppm que si bien mejorable, parece confirmar la existencia de una interferencia en la medida de fluoruros con electrodos selectivos en presencia de iones fosfato. Esta interferencia está documentada como tal en la bibliografía y su estudio constituirá uno de los apartados de este proyecto.

Si bien se observó que el rango ensayado se mostraba lo suficientemente lineal como para utilizarlo en una calibración, se pensó en una segunda aproximación al estudio de la linealidad del electrodo en base a la utilización de patrones de fluoruro menos

concentrados con el objetivo de determinar el rango lineal “máximo”. Para ello se prepararon patrones de fluoruro en el intervalo de 0,025 a 100 ppm y se procedió a la realización de una nueva curva de calibrado y posterior utilización de ésta para la obtención de resultados de las muestras antes ensayadas. Los resultados se pueden observar en la tabla 10.

*Tabla 10. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones de fluoruros de 0,025 a 100 ppm.*

Pendiente	-56,0555
Ordenada Origen	-338,4513
Coef. Correlación	-0,9990

En la tabla 11 se puede observar el resultado cuantitativo obtenido de la pasta de dientes número 3, utilizando la nueva recta de regresión con rango lineal de 0,025 a 100 ppm.

*Tabla 11. Resultados obtenidos para la pasta de dientes número 3 utilizando la recta de regresión de la tabla 10.*

Muestras Sólidas	Señal muestra	log[F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (mol/l)	g muestra	% peso
Pasta 3	-133	-3,6651	0,2162 x 10 <sup>-3</sup>	0,4071	0,1009

*Tabla 12. Resultados obtenidos para el colutorio bucal B utilizando la recta de regresión de la tabla 10.*

Muestras líquidas	Señal muestra	log[F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (ppm)	[F <sup>-</sup> ] (ppm) del colutorio
Colutorio B	-135	-3,6294	0,0044	111

En este caso, los resultados obtenidos para el colutorio B se ajustan de una manera más o menos adecuada al valor real (en este caso, con % error inferiores al 2%) y los de la pasta de dientes número 3 (1009 ppm), si bien se acercan a su valor nominal (1450 ppm), todavía se quedan lejos de éste. Parece evidente que la interferencia de los iones fosfatos antes reportada no permite un análisis cuantitativo en estas condiciones.

Observando los valores de diferencia de potencial proporcionados por los distintos patrones y los proporcionados por los tres colutorios, se procedió a realizar otra recta de calibración (ver tabla 13) con el mismo rango de concentraciones para medir los tres colutorios bucales disponibles, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 14.

*Tabla 13. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones entre 0,025 y 100 ppm de F<sup>-</sup>*

Pendiente	-57,0748
Ordenada Origen	-355,7152
Coef. Correlación	-0,9998

Con los parámetros de la recta de regresión obtenida (Tabla 13), se analizaron tres colutorios bucales (A, B y C) de distinta concentración nominal en fluoruros, (90, 113 y 226 ppm) respectivamente. Los resultados de dicho análisis se muestran en la tabla 14.

*Tabla 14. Resultados obtenidos para los colutorios A, B y C, utilizando la recta de regresión de la tabla 13.*

Muestras líquidas	Señal (mV)	Log[ F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (ppm) diluido	[F <sup>-</sup> ] (ppm) final	[F <sup>-</sup> ] (ppm) fabricante	% Error
Colutorio A	-142	- 3,744 5	3,4219	86	90	4,4
Colutorio B	-148	- 3,639 4	4,3591	109	113	3,5
Colutorio C	-165	- 3,341 5	8,6546	216	226	4,4

Observando los valores mostrados en la tabla 14, se puede decir que los resultados para los colutorios ensayados son relativamente buenos, con un margen de error en relación a la concentración nominal de fluoruro proporcionado por el fabricante de no más de un 4,4%. Con objeto de intentar mejorar la exactitud del análisis, se optó por “acortar” el rango de concentraciones estudiado, pasando del rango original de 0,025 a 100 ppm a un rango final de 0,5 a 15ppm. La comparación de las rectas generadas se puede observar en la gráfica 1, y los resultados obtenidos al aplicar la nueva recta de regresión obtenida (tabla 15) se pueden observar en la tabla 16.

*Tabla 15. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones de fluoruros de 0,5 a 15ppm.*

Pendiente	-57,8063
Ordenada Origen	-357,4333
Coef. Correlación	-0,9999

Gráfica 1. Rectas de calibrado “extendida”, con rango de 0,025 a 100 ppm (en azul) y recta de calibrado “acotada”, con rango entre 0,5 y 15 ppm (en rojo)

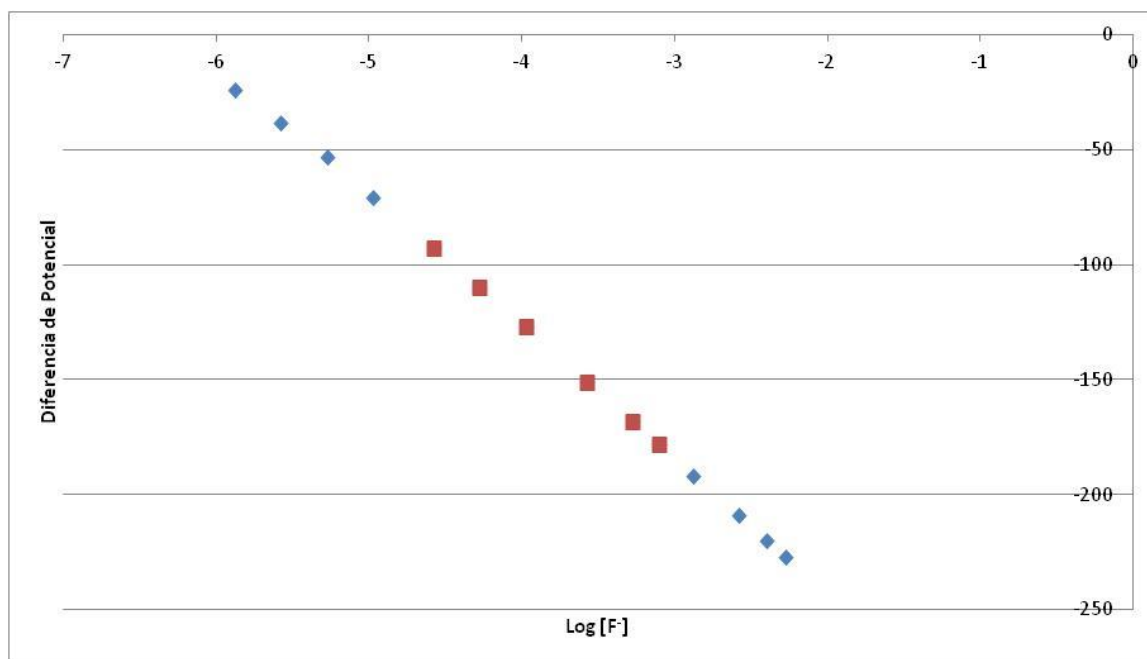


Tabla 16. Resultados obtenidos para los colutorios A, B y C, utilizando la recta de regresión de la tabla 15.

Muestras líquidas	Señal muestra	log[F⁻]	[F⁻] (ppm) diluido	[F⁻] (ppm) final	[F⁻] (ppm) fabricante	% Error
Colutorio A	-142	-3,7268	3,5640	89	90	1,1
Colutorio B	-148	-3,6230	4,5262	113	113	0
Colutorio C	-165	-3,3289	8,9089	223	226	1,3

Los valores obtenidos con este nuevo rango de concentraciones de fluoruros patrones son, en este caso, mejores que con el rango original, con márgenes de error iguales o inferiores a 1,3%.

En este punto se procedió al intento de análisis de los tres tipos de pastas de dientes disponibles. Estas pastas de dientes presentan concentraciones nominales de fluoruros conocidas pero dosificadas de manera distinta (bien con fluoruro sódico, bien como monofluorofosfato de sodio o bien como una mezcla de ambos). Así, se procedió al intento de cuantificación de las tres muestras utilizando un rango de 0,2 a 25 ppm, que por los ensayos anteriores, parece que era el que se aproximaba más al adecuado para los valores de diferencia de potencial proporcionados por las muestras.

En la tabla 17 y 18 se muestran los parámetros de la recta de regresión utilizada y los resultados en términos de concentración de fluoruros en las pastas de dientes analizadas, respectivamente.

*Tabla 17. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones de fluoruros de 0,2 a 25 ppm.*

Pendiente	-56,6671
Ordenada Origen	-361,6095
Coef. Correlación	-0,9998

*Tabla 18. Resultados obtenidos para las pastas de dientes 1, 2 y 3, utilizando la recta de regresión de la tabla 17.*

Muestras Sólidas	Señal muestra	g muestra	[F] (mg/Kg) muestra	Temperaturas (°C)	% Error
Pasta 1	-72	0,4003	36,7836	21,7	97,5
Pasta 2	-161	0,4016	1364,0225	21,1	5,9
Pasta 3	-138	0,4002	537,5999	21,9	62,9

Como se puede observar, en las pastas de dientes que contienen F<sup>-</sup> añadido en forma de Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F (la 1 y la 3), el error en la medida es enorme y, tal y como ya se ha comentado anteriormente, se debe a la interferencia del fosfato en la medición de fluoruros por ESI. Para la pasta número 2, el resultado obtenido muestra un error en la exactitud del 5,9% frente al valor nominal proporcionado por el fabricante.

Cabe señalar que el resultado en diferencia de potencial de la pasta 1 (-72) está por debajo de la señal arrojada por el patrón de fluoruros de 0,5 ppm (el menos concentrados de los ensayados), con lo cual y para asegurar que ese aspecto no distorsionaba el resultado, se procedió a una nueva calibración para esta muestra con un rango de concentración de fluoruros patrón de entre 0,025 y 2 ppm. El resultado se muestra en las tablas 19 y 20.

*Tabla 19. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones de fluoruros de 0,025 a 2 ppm.*

Pendiente	-50,8043
Ordenada Origen	-329,8880
Coef. Correlación	-0,9955

*Tabla 20. Resultados obtenidos para la pasta de dientes 1 utilizando la recta de regresión de la tabla 19.*

Muestras Sólidas	Señal muestra	g muestra	ppm muestra	Temperaturas (°C)	% Error
------------------	---------------	-----------	-------------	-------------------	---------

Pasta 1	-68	0,4008	33,1890	19,5	97,7
---------	-----	--------	---------	------	------

Dado que ahora el valor de diferencia de potencial arrojado por la pasta 1 si se encuentra en el rango de concentraciones ensayado y que el valor obtenido en concentración de fluoruros es muy similar al mostrado en la tabla 18, es posible confirmar que el resultados obtenido, extremadamente alejado del valor nominal proporcionado por el fabricante, no se debe a un problema en la calibración.

En una primera aproximación al mencionado problema de la interferencia de los iones fosfato en la medida de fluoruros con un electrodo selectivo, se intentó llevar a cabo una calibración con patrón externo de fluoruros pero partiendo de monfluorofosfato sódico en lugar del fluoruro de sodio utilizado en todas las demás calibraciones realizadas hasta este momento.

En la tabla 21 se pueden observar los parámetros de la recta de regresión obtenida al medir una serie de patrones de fluoruro con rango de 5 a 50 ppm, preparados a partir del citado monofluorofosfato.

*Tabla 21. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones de fluoruros de 5 a 50 ppm realizada con monfluorofosfato sódico.*

Pendiente	-59,3441
Ordenada Origen	-294,9103
Coef. Correlación	-0,9995

A primera vista, se comprueba que el valor de la pendiente es similar a los obtenidos en las distintas calibraciones anteriores llevadas a cabo con fluoruro sódico, aunque la ordenada en el origen si difiere en relación a dichas calibraciones con NaF.

Con los parámetros de la tabla 21 se obtuvieron los resultados cuantitativos en concentración de fluoruros, para las pastas de dientes 1 y 3 (las que proporcionaban los iones fluoruro, o parte de ellos, a partir de monofluorofosfato) mostrados en la tabla 22.

*Tabla 22. Resultados obtenidos para las pastas de dientes 1 y 3 utilizando la recta de regresión de la tabla 21.*

Muestras Sólidas	Señal muestra	g muestra	[ppm] reales	[ppm] nominales	% Error	Temperatura (°C)
Pasta 1 (*)	-65	0,3995	635	1450	56,2	24,3
Pasta 3 (*)	-127	0,4002	490	1450	66,2	24,4

(\*) Pasta1 1450 ppm de F<sup>-</sup>, añadidos como monofluorofosfato de sodio y pasta 3: 1450 ppm de F<sup>-</sup>, de los cuales 1000 ppm se añadieron como monofluorofosfato de sodio y 450 ppm como fluoruro de sodio.

Parece claro que los resultados obtenidos no son asumibles al objeto de llevar a cabo un análisis cuantitativo y será necesario estudiar con un poco más de profundidad los efectos de la interferencia de los iones fosfatos en la señal proporcionada por los iones fluoruros al medirlos con un electrodo selectivo.

#### 4.2.2. Calibración por adición de patrón

En la bibliografía es habitual encontrar que las determinaciones de fluoruros se llevan a cabo también por el método de adición de patrón (casi el 100% de las veces, la adición de un solo patrón). El método es todavía más sencillo que la calibración con patrones externos y ciertamente es menos laborioso y más rápido. Es por ello que se procedió a realizar el análisis de fluoruros en las muestras elegidas para así obtener un segundo valor del contenido en fluoruros de las citadas muestras y, en su caso, poder comparar los valores obtenidos por uno y otro método de calibración.

El cálculo se llevó a cabo de acuerdo a las expresiones mostradas en el apartado 3.3.2 y teniendo siempre en cuenta que la aplicación de la expresión allí mostrada aconseja que la diferencia de potencial antes y después de la adición de patrón esté entre 10 y 30 mV. Se comenzó con los colutorios bucales, cuyos resultados utilizando patrón externo habían sido excelentes. Como no se sabía qué adición de fluoruros era necesaria para obtener las diferencias de potencial adecuadas para la aplicación de la citada expresión, se procedió a la adición de distintas cantidades de fluoruros para ver qué diferencia de potencial arrojaban.

Se empezó añadiendo al colutorio A un rango de concentraciones desde 0,5 ppm hasta 6 ppm. Los resultados de dichas adiciones se muestran en la tabla 23.

*Tabla 23. Resultados obtenidos para el colutorio bucal A (90 ppm) por adiciones de patrón desde 0,5 a 6 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	% Error
0		-136			
0,5008	-4,5790	-139	3	99	-9,6
1,0015	-4,2780	-142	6	93	-3,0
2,0031	-3,9770	-147	11	91	-1,2
4,0063	-3,6760	-155	19	89	1,7
6,0095	-3,4999	-161	25	88	2,2

Teniendo en cuenta qué, como ya se ha comentado, la correcta utilización de la expresión para el cálculo de la concentración de fluoruros requiere un incremento en el potencial de entre 10 y 30 mV, la adición de 0,5 y 1 ppm no debería proporcionar los mejores resultados (si bien es cierto que, a la vista de los resultados obtenidos y el valor nominal, el error está relativamente acotado). Para las tres adiciones que sí se ajustan al criterio del incremento de potencial teórico, el resultado es moderadamente bueno. En cualquier caso, y con la intención de ajustar el incremento de potencial a ese margen

teórico (recuérdese, entre 10 y 30mV), se procedió a una segunda adición, esta vez de 5, 7, 10 y 12 ppm de NaF a 4 ml de cada colutorio obteniendo los datos mostrados en la tabla 24.

*Tabla 24. Resultados obtenidos para el colutorio bucal A (90 ppm) por adiciones de patrón desde 5 a 12 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	% Error
0		-143			
5,0079	-3,5791	-165	22	89	0,8
7,0111	-3,4330	-170	27	91	-0,8
10,0158	-3,2781	-176	33	92	-2,2
12,0190	-3,1989	-180	37	89	0,8

Los resultados confirman que, cualquier adición de fluoruros que incremente el potencial entre 10 y 30 mV (incluso 40mV a la vista de los resultados mostrados en la tabla 24) permiten obtener un resultado cuantitativo exacto y comparable al obtenido por calibración con patrones externos.

Asumiendo -lo que a veces es demasiado asumir- que los demás colutorios bucales tienen un comportamiento similar (aún cuando sus contenidos en fluoruros son distintos en un caso y muy distinto en otro), se procedió de igual manera para los otros dos colutorios, con resultados mostrados en la tablas 25 y 26.

*Tabla 25. Resultados obtenidos para el colutorio bucal B (113 ppm) por adiciones de patrón desde 5 a 12 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	% Error
0		-115			
5,0079	-3,5791	-133	18	119	-5,7
7,0111	-3,4330	-138	23	116	-3,4
10,0158	-3,2781	-143	28	122	-8,0
12,0190	-3,1989	-147	32	117	-3,1

*Tabla 26. Resultados obtenidos para el colutorio bucal C (226 ppm) por adiciones de patrón desde 5 a 12 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	% Error
0		-130			
5,0079	-3,5791	-142	12	204	9,6
7,0111	-3,4330	-146	16	197	13,0

10,0158	-3,2781	-150	20	206	9,1
12,0190	-3,1989	-153	23	200	11,4

Los errores, en términos de exactitud, mostrados por ambos colutorios tras las adiciones de patrón fluoruro en el rango de 5 a 12 ppm, si bien proporcionaban incrementos de potencial acordes con el rango supuestamente adecuado (de 10 a 30 mV) hacen pensar que quizá, en muestras relativamente concentradas en iones fluoruro, fuese necesario un rango de adición de concentración mayor que pueda “subir” el intervalo de potencial “teórico”. Ante esa opción, se procedió a la adición de patrón, con diferentes concentraciones de NaF (10, 15, 20 y 25 ppm en el colutorio B, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 27.

*Tabla 27. Resultados obtenidos para el colutorio bucal B (113 ppm) por adiciones de patrón desde 10 a 25 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	% Error
0		-158			
10,0158	-3,2781	-187	29	115	-1,9
15,0238	-3,1020	-195	37	112	1,3
20,0317	-2,9770	-201	43	110	2,5
25,0396	-2,8801	-206	48	109	4,0

Se observa que los resultados obtenidos parecen mejorar la exactitud (en términos de % de error frente al valor nominal) si se modifica el rango de incremento de potencial. El citado rango, a la vista de los resultados para este tipo de muestras, bien podría ir de 28 a 48 mV.

Siguiendo este razonamiento, para el colutorio C con valores nominales en fluoruro de 226 ppm se podría esperar que las adiciones de fluoruro tuviesen que ser mayores. En esa línea se procedió a la adición de diferentes concentraciones de NaF (15, 20, 25 y 30 ppm) en el colutorio C, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 28.

*Tabla 28. Resultados obtenidos para el colutorio bucal C (226 ppm) por adiciones de patrón desde 15 hasta 30 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	% Error
0		-174			
15,0238	-3,1020	-200	26	207	8,5
20,0317	-2,9770	-205	31	205	9,1
25,0396	-2,8801	-209	35	206	8,6
30,0475	-2,8009	-212	38	212	6,2

Los resultados obtenidos parecen mejorar los obtenidos en la tabla 26 con adiciones de patrón de entre 5 y 12 ppm, e incrementos en el potencial de 12 a 23, pero todavía no llegan a los valores ideales en un análisis cuantitativo correcto. Por ello se procedió a un tercer ensayo con este colutorio en base a realizar adiciones de fluoruro de hasta 50 ppm, con los valores que se muestran en la tabla 29.

*Tabla 29. Resultados obtenidos para el colutorio bucal C por adiciones de patrón desde 20 a 50 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	% Error
0		-150			
20,0317	-2,9770	-196	46	191	15,6
30,0475	-2,8009	-205	55	189	16,3
40,0633	-2,6760	-211	61	193	14,4
50,0792	-2,5791	-216	66	195	13,9

Un análisis de los resultados obtenidos tras ese incremento en la adición del patrón (con un aumento destacable en el porcentaje de error de los resultados) permite concluir que, incluso para muestras con alto contenido de ión fluoruro, incrementos de potencial por encima de 50 mV como resultados de la adición de patrón, no muestran una ganancia en términos exactitud del análisis, sino más bien una pérdida.

*Tabla 30. Comparación de los resultados de concentración de fluoruros obtenidos por ambos métodos de calibración en muestras líquidas.*

Muestras líquidas	ppm reales	Patrón externo	% Error	Adición de patrón	% Error
Colutorio A	90	89	1,1	90 (1)	0,0
Colutorio B	113	113	0,0	111 (2)	1,8
Colutorio C	226	223	1,3	207(3)	8,4

(1) Valor medio de los resultados obtenidos en la tabla 24.

(2) Valor medio de los resultados obtenidos en la tabla 27.

(3) Valor medio de los resultados obtenidos en la tabla 28.

Para las pastas de dientes y dados los problemas de interferencias que se informan en la bibliografía y que se vienen confirmando a lo largo de este trabajo, se acotaron los ensayos a la pasta cuyo contenido en fluoruros se aportaba como fluoruro sódico.

Inicialmente se realizó una adición de patrón de 20 ppm de  $F^-$  a la pasta de dientes número 2 (solo contiene  $F^-$  añadido como NaF). En la tabla 31 se muestra el resultado obtenido para la citada pasta de dientes.

*Tabla 31. Resultados obtenidos para la pasta de dientes número 2 por adición de patrón de 20 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	% Error
0		-150			
20,0317	-2,9770	-188	38	1411	2,7

Se puede observar que el incremento del potencial eléctrico está en ese rango 28-48 que se ha manejado con los colutorios bucales y el resultado cuantitativo obtenido, si bien mejorable, proporciona un moderado error del 2,7%. Comparando este resultado con el obtenido, para esa misma pasta de dientes número 2 (tabla 32), se observa como el error originado tiene una magnitud de casi el doble.

*Tabla 32. Comparación de los resultados de concentración de fluoruros obtenidos por ambos métodos de calibración en muestras sólidas.*

Muestras sólidas	ppm reales	Patrón externo	% Error	Adición de patrón	% Error
Pasta 2	1450	1364	5,9	1411	2,7

## 4.3. PRODUCTOS ALIMENTICIOS: AGUAS Y SAL

### 4.3.1. Calibración general con patrones externos

Para la medición de aguas minerales se comenzó con un par de calibraciones con patrones externos de la disolución madre de NaF. En el caso de las aguas no se pudieron calcular los errores ya que no aparecen en los envases las concentraciones del fabricante. En el caso de la Sal fluorada si que fue posible.

En las tablas 33 y 34 se pueden observar los valores de la recta de regresión obtenida y las concentraciones de fluoruros en las muestras de agua mineral analizadas, respectivamente.

*Tabla 33. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones de fluoruros de 0,025 a 1 ppm.*

Pendiente	-51,5972
-----------	----------

Ordenada Origen	-324,2341
Coef. Correlación	-0,9977

*Tabla 34. Resultados obtenidos para las aguas minerales utilizando la recta de regresión de la tabla 33.*

Muestras líquidas	Señal muestra	log[F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (ppm) diluida	[F <sup>-</sup> ] (ppm) real
Lunares	-55	-5,2180	0,1150	0,2300
Vilas	-5	-6,1870	0,0124	0,0247
Aquabona	-34	-5,6250	0,0451	0,0901

A la vista de los valores de diferencia de potencial arrojados por las muestras, se intentó ajustar el rango de concentración de los patrones a esos valores y por ello se fijó un rango de 0,025 a 0,5ppm. Los resultados obtenidos tras esa acción se muestran en las tablas 35 y 36.

*Tabla 35. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones de fluoruros de 0,025 a 0,5 ppm.*

Pendiente	-54,3074
Ordenada Origen	-338,9330
Coef. Correlación	-0,9992

*Tabla 36. Resultados obtenidos para aguas minerales, utilizando la recta de regresión de la tabla 35.*

Muestras líquidas	Señal muestra	log[F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (ppm) diluida	[F <sup>-</sup> ] (ppm) real
Lunares	-58	-5,1730	0,1276	0,2551
Vilas	-5	-6,1489	0,0135	0,0270
Aquabona	-37	-5,5597	0,0524	0,1047

Dado que el contenido en fluor del agua de abastecimiento del grifo es desconocido, se optó por ampliar un poco el rango de concentraciones de los patrones de fluoruros por la parte alta. Así, se prepararon y a continuación se midieron una serie de patrones con concentraciones entre 0,025 a 1 ppm. Esa misma curva de calibración se utilizó para el análisis de fluoruros en una sal fluorada comercial. En las tablas 37, 38 y 39 se pueden observar los parámetros de la recta obtenida y los resultados de concentración de fluoruros en agua de abastecimiento y sal fluorada, respectivamente.

*Tabla 37. Parámetros de la recta de regresión correspondiente a un rango de concentraciones de fluoruros de 0,025 a 1 ppm.*

Pendiente	-55,3387
-----------	----------

Ordenada Origen	-352,2371
Coef. Correlación	-0,9988

Tabla 38. Resultados obtenidos para el agua del grifo, utilizando la recta de regresión de la tabla 37.

Muestras líquidas	Señal muestra	log[F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (ppm) diluida	[F <sup>-</sup> ] (ppm) total
Agua abastecimiento	-43	-5,5881	0,04905	0,0981

Tabla 39. Resultados obtenidos para la sal fluorada, utilizando la recta de regresión de la tabla 37.

Muestras Sólidas	Señal muestra	log[F <sup>-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ] (ppm)	F <sup>-</sup> (mg)	Peso Sal (g)	% real F <sup>-</sup>
Sal	-97	-4,6123	0,4640	0,0464	0,2569	18,1

#### 4.3.2. Calibración por adición de patrón

Análogamente a lo realizado para los productos de higiene bucal, se procedió a realizar una calibración por adición de patrón que permitiese una comparación entre ambos métodos de calibración, aunque en el caso del agua de abastecimiento, no sería posible obtener el porcentaje de error en la determinación, ya que no se disponía de un valor de referencia de concentración de fluoruros en agua de abastecimiento.

Como primera aproximación se decidió añadir 1 y 2 ppm de fluoruro de sodio a cada una de las aguas minerales y observar si el incremento en el potencial eléctrico que dicha adición producía se encontraba en el rango que, para el caso de los productos de higiene bucal, se había definido como óptimo. En las tablas 40, 41 y 42 se observan los resultados obtenidos tras las citadas adiciones.

Tabla 40. Resultados obtenidos para el agua mineral Vilas, por adiciones de patrón de 1 y 2 ppm.

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, ΔE (en valor absoluto)	[ppm] reales
0		-7		
1,001584	-4,278066	-117	80	0,086288
2,003167	-3,977036	-132	95	0,093138

Tabla 41. Resultados obtenidos para el agua mineral Lunares, por adiciones de patrón de 1 y 2 ppm.

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales
0		-59		
1,001584	-4,278066	-118	81	0,082779
2,003167	-3,977036	-133	96	0,089420

Tabla 42. Resultados obtenidos para el agua mineral Aquabona, por adiciones de patrón de 1 y 2 ppm.

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales
0		-43		
1,001584	-4,278066	-116	79	0,089952
2,003167	-3,977036	-131	94	0,097015

A la vista de los resultados mostrados en estas tres tablas, parece obvio que el rango de trabajo no es el adecuado. Adiciones de 1 ppm de fluoruro patrón originan incrementos de potencial eléctrico de 79-80 mv, subiendo a ~ 95 mV en el caso de adiciones de 2 ppm. Por otra parte, los resultados obtenidos en estas condiciones están relativamente “lejos” de los obtenidos tras una calibración tradicional con patrón externo (ver tabla 36). Parece necesario, en este punto, bajar la concentración de fluoruro añadida para conseguir adecuar la diferencia de potencial eléctrico en un rango de trabajo óptimo y, en esas condiciones, comparar los resultados obtenidos con los de la tabla 36. Para ello se optó por adicionar cantidades de fluoruro en el rango entre 0,1 y 0,6 ppm. Los resultados se muestran en las tablas 43, 44 y 45 para las tres aguas minerales estudiadas.

Tabla 43. Resultados obtenidos para el agua mineral Vilas, por adiciones de patrón de 0,1, 0,2, 0,3 y 0,4 ppm.

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales
0		-6		
0,1002	-5,2781	-29	<b>23</b>	<b>0,1336</b>
0,2003	-4,9770	-47	41	0,0972
0,3005	-4,8009	-57	51	0,0907
0,4006	-4,6760	-65	59	0,0844

Tabla 44. Resultados obtenidos para el agua mineral Lunares, por adiciones de patrón de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 y 0,6 ppm.

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales
0		-33		
0,1002	-5,2787	-47	14	0,2683
0,2003	-4,9770	-56	23	0,2671
0,3005	-4,8009	-63	30	0,2608
0,4006	-4,6760	-68	35	0,2643
0,5008	-4,5791	-73	40	0,2554
0,6010	-4,4999	-77	44	0,2519

Tabla 45. Resultados obtenidos para el agua mineral Aquabona, por adiciones de patrón de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 y 0,6 ppm.

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales
0		-20		
0,1002	-5,2787	-35	<b>15</b>	<b>0,2450</b>
0,2003	-4,9770	-48	28	0,1953
0,3005	-4,8009	-58	38	0,1696
0,4006	-4,6760	-65	45	0,1601
0,5008	-4,5791	-70	50	0,1583
0,6010	-4,4999	-74	54	0,1582

Salvo en el caso del agua mineral de Lunares (cuyo contenido en fluoruros es claramente superior al de las otras dos aguas minerales ensayadas), se observa que los valores más pequeños de diferencia de potencial (en las tablas, en negrita) arrojan resultados en concentración de fluoruros que parecen no pertenecer a la serie de valores obtenidos cuando la citada diferencia es mayor. Es por ello que se optó por no tenerlos en cuenta a la hora de los resultados finales.

Con todo ello se construyó una tabla comparativa (tabla 46) con los resultados obtenidos con uno y otro método de calibración.

*Tabla 46. Comparativa de los resultados obtenidos por calibración con patrón externo y por adición de patrón (en este último caso, se muestran los resultados obtenidos en función de la concentración añadida de fluoruros).*

Muestras aguas minerales	Patrones Externos	Adición de Patrón (Tablas 40, 41 y 42)	Adición de Patrón (Tablas 43, 44 y 45)
	[F <sup>-</sup> ] (ppm)	[F <sup>-</sup> ] (ppm)	[F <sup>-</sup> ] (ppm)
Lunares	0,2551	0,0862	<b>0,2613</b>
Vilas	0,0270	0,0897	<b>0,0908</b>
Aquabona	0,1047	0,0935	<b>0,1683</b>

Se observa que para el agua mineral Lunares (la más rica en fluoruros), los resultados son coincidentes con ambos métodos (descartando el caso de la adición de patrón en concentración muy alta) y se podrían utilizar ambos métodos. En el caso del agua Vilas, los resultados no son coincidentes. El hecho de que la concentración de fluoruros sea muy pequeña (proporciona valores de señal de -6 mV) indica que el método adecuado es la adición de patrón. Es curioso observar que, en este caso, el método de adición de patrón se comporta de igual manera para pequeñas adiciones que para adiciones ya más importantes (en el rango de 0,1 a 2 ppm) con incrementos en la diferencia de potencial entre 14 y 95mV. En cualquier caso, lo ideal es ceñirse al “intervalo” de trabajo antes mencionado para los productos de higiene bucal, de 28 a 48 mV. Finalmente, para el agua Aquabona (de concentración intermedia en fluoruros en relación a las otras dos aguas minerales), decir que, si bien los resultados de la calibración con patrón externo y adición de patrón (en altas cantidades) concuerda, parece más sensato elegir la calibración por adición de patrón en el rango óptimo como método de calibración.

En relación a la sal, la aplicación de un método de calibración por adición de patrón arrojó los resultados que se pueden observar en la tabla 47. Comparando con el resultado obtenido (valor medio, 17,1%) para esa misma sal fluorada (tabla 39, 18,1%), ambos porcentajes son relativamente similares, si bien ambos estarían alejados (37 y 44% de diferencia, respectivamente) de la concentración de fluoruros nominal proporcionada por el fabricante (12,5%).

*Tabla 47. Resultados obtenidos para la sal fluorada, por adiciones de patrón en el rango de 0,9 a 1,7 ppm.*

[ppm] añadidos	Log [C]	Señal (mV)	Dif Potencial, $\Delta E$ (en valor absoluto)	[ppm] reales	%F <sup>-</sup>
0		-65			
0,9014	-4,3238	-93	28	0,4395	16,9
1,1017	-4,2367	-96	31	0,4519	17,4
1,3021	-4,1641	-99	34	0,4529	17,5
1,5024	-4,1020	-102	37	0,4463	17,2
1,7027	-4,0476	-105	40	0,4343	16,7

#### 4.4. DETERMINACION DE INTERFERENCIA DEL FOSFATO EN LA DETERMINACION DE FLUORUROS

A lo largo de todo el trabajo se ha manifestado experimentalmente la interferencia por iones fosfatos que se reportaba en la literatura. En un intento por conocer cómo afecta dicha interferencia, se diseñaron diferentes experimentos con objeto de parametrizarla en la medida de lo posible y, en su caso, tratar de “corregirla” utilizando factores de corrección y similares.

Como primera aproximación al problema, se planteó una comparación directa entre dos rectas de calibrado (por patrón externo), con patrones de fluoruro procedentes de, en un caso, fluoruro sódico (NaF) y, en otro caso, de monofluorofosfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ). Para ello se prepararon los mencionados patrones en el rango de 50 a 400 ppm a partir de  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  y de 0,5 y 15 ppm la correspondiente a NaF. Puede observarse que los rangos de concentración iniciales son distintos. Esto es así puesto que, a lo largo del desarrollo experimental del proyecto, ya se comprobó que la interferencia de los fosfatos determinaba la utilización de un rango mayor en el caso de patrones de fluoruro preparados a partir de monofluorofostato de sodio.

En las tablas 48 y 49 se muestran los valores numéricos de las calibraciones resultantes y en la gráfica 3 la representación bidimensional de los mismos.

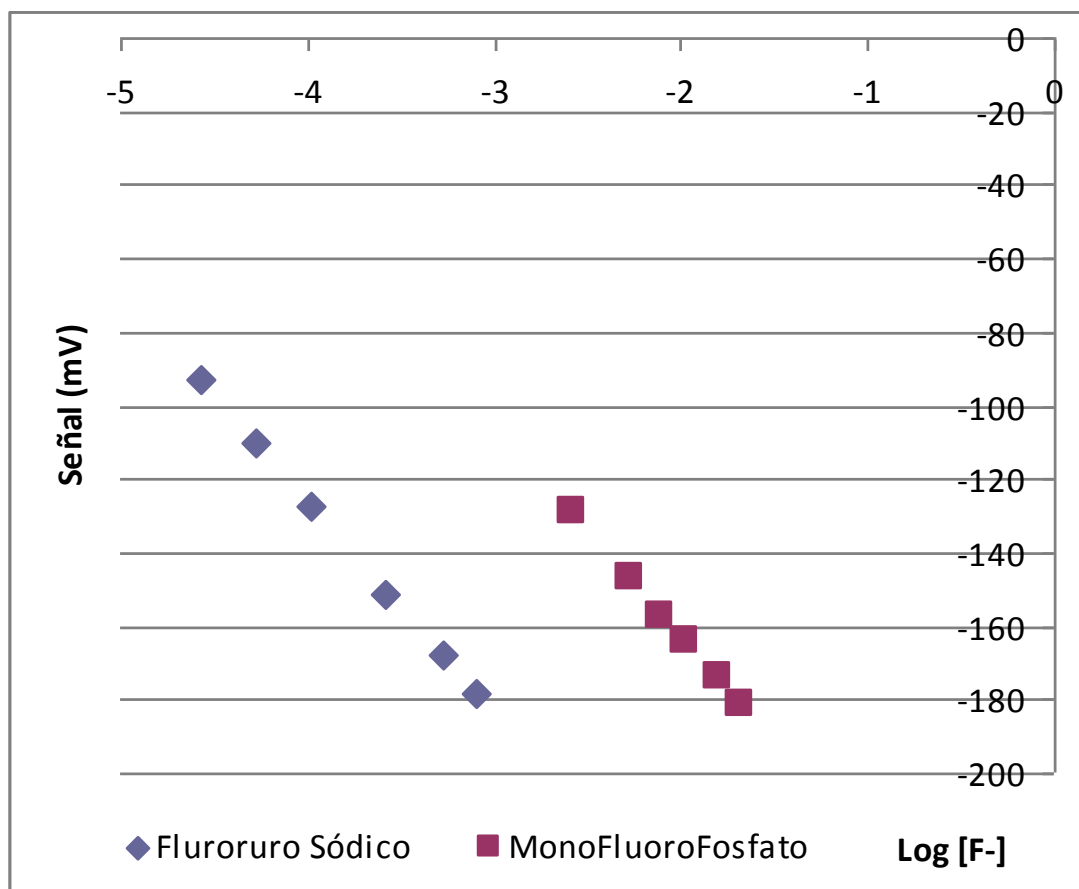
Tabla 48. Datos experimentales para confeccionar las rectas de calibrado en función de la fuente de iones fluoruro utilizada.

Calibración con patrón externo ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ )		Calibración con patrón externo (NaF)	
[ppm] reales	Señal (mV)	[ppm] reales	Señal (mV)
50,08	-129	0,50	-93
100,16	-147	1,00	-110
150,24	-157	2,00	-127
200,32	-164	5,01	-151
300,48	-174	10,02	-168
400,63	-181	15,02	-178

Tabla 49. Rectas de regresión n° 9 y 10 correspondientes a las calibraciones con monofluorofosfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) y fluoruro sódico (NaF).

Calibración con patrón externo ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ )		Calibración con patrón externo (NaF)	
Pendiente	-57,4423	Pendiente	-57,8064
Ordenada Origen	-277,5064	Ordenada Origen	-357,4333
Coef. Correlación	-0,9999	Coef. Correlación	-0,9999

Gráfica 3. Comparación de las rectas de calibrado de la tabla 49.



Se puede apreciar que las pendientes de las rectas de calibración son prácticamente las mismas, lo cual tiene sentido puesto que se trata del análisis del mismo analito (el fluoruro, en este caso), si bien las ordenadas en el origen tienen valores claramente distintos (debido a la interferencia de los iones fosfato). En una aproximación cualitativa, según los valores de la tabla 48, 50 ppm de ión fluoruro (-129 mV), aportado como monofluorofosfato de sodio, equivaldrían a unos 2 ppm de ese mismo ión fluoruro (-127 mV) si éste fuese aportado como fluoruro sódico. Esto es, tendríamos un “factor de corrección” de, aproximadamente, 25.

En un intento de aproximación cuantitativa (ver tabla 50), se eligieron los 3 últimos valores de señal obtenidos en la recta de calibrado de fluoruros procedentes de NaF (5, 10 y 15 ppm) y se interpolaron en la recta de calibrado de fluoruros procedentes de  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ . En esas condiciones, los valores obtenidos en concentración se muestran en la tercera columna de la citada tabla. Podría decirse que una señal de -151 mV originada por un electrodo selectivo de fluoruros correspondería a 5,01 ppm de fluoruros si estos proviniesen de fluoruro sódico y a 119,24 ppm si la fuente fuese monofluorofosfato de sodio. Análogamente para las concentraciones mostradas en la segunda y tercera fila. Matemáticamente es posible cuantificar la “atenuación” de la señal debida a la interferencia (presencia de iones fosfato) y obtener un factor de corrección que poder aplicar a muestras de fluoruro en presencia de interferencia de fosfato para intentar minimizar dicha interferencia.

Tabla 50. Valores de la concentración de fluoruros en función de la señal eléctrica y la recta de calibración empleada.

ppm [F <sup>-</sup> ] (NaF)	Señal (mV) (NaF)	Ppm [F <sup>-</sup> ] (Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F)	% Atenuación	Factor de corrección
5,01	-151	119,24	95,80	23,81
10,02	-168	235,71	95,75	23,53
15,02	-178	351,94	95,73	23,43

Tabla 51. Cálculo del factor de corrección y el porcentaje de atenuación de la señal

$Factor = \frac{[Na_2PO_3F]}{[NaF]}$	$\% Atenuación = 100 - \left( \frac{[NaF] \times 100}{[Na_2PO_3F]} \right)$
--------------------------------------	---

Teóricamente la utilización de este factor de corrección permitiría soslayar el efecto de iones fosfato en una determinación potenciométrica de fluoruros. Para verificar si esto era así o no, se realizó de nuevo el análisis de una pasta de dientes cuyo contenido en fluoruros (1450 ppm) provenía del monofluorofosfato de sodio (Pasta de dientes número 1). Para ello se preparó una serie de patrones de fluoruro (a partir de NaF) y se midieron con el electrodo selectivo de fluoruros en las condiciones habituales. El rango de concentraciones fue de 0,025 a 1 ppm y las respuestas variaron entre -24 y -110 mV. La pasta de dientes número 1 proporcionó, en las mismas condiciones de medida que los patrones externos un valor de -68 mV. La interpolación de ese valor en la recta de calibrado de la tabla 52 arrojó un valor de 33,19 ppm de fluoruro, tal y como se puede observar en la tabla 53.

Tabla 52. Recta de regresión correspondiente a un rango de concentración de fluoruro entre 0,025 y 1,0 ppm, utilizando NaF como fuente de fluoruros.

Pendiente	-54,2503
Ordenada Origen	-341,2523
Coef. Correlación	-0,9993

Tabla 53. Resultado Pasta de dientes número 1 utilizando factor de corrección.

Muestra sólida	Señal F <sup>-</sup> obtenida	[ppm] reales con recta tabla 52	[ppm] tras utilización de un factor de corrección	[ppm] nominales fabricante
Pasta 1	-68	33,19	782,93	1450 ppm

El valor de concentración de fluoruros real en la muestra fue 33,19. Si se le aplica el factor de corrección obtenido en la tabla 51 (el valor medio, en este caso, 23,59), la concentración de fluoruros en la pasta de dientes número 1 sería 782,93 ppm, todavía muy alejada del valor nominal suministrado por el fabricante.

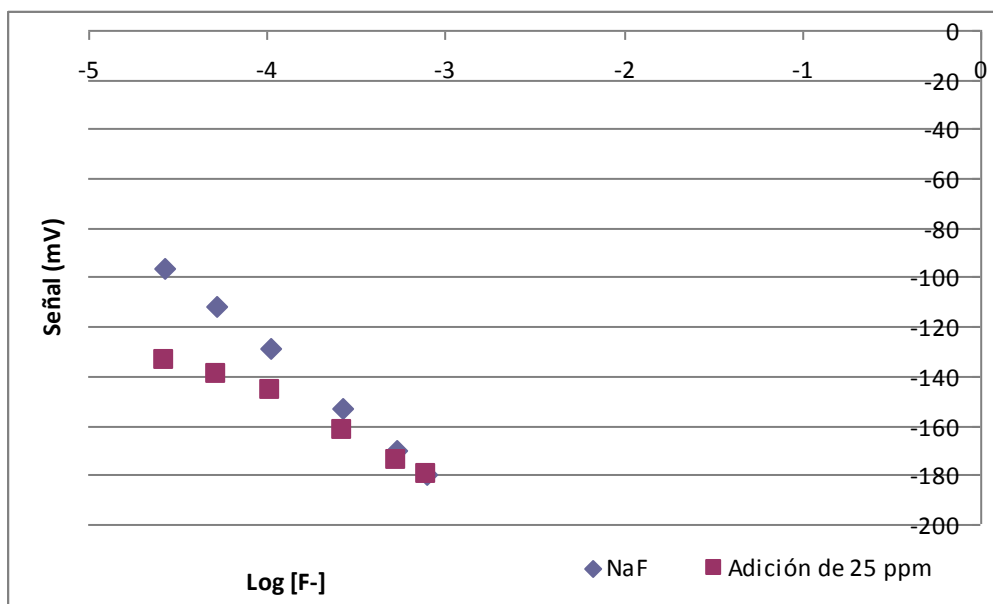
A la vista de los resultados, parece evidente que esta aproximación no es lo suficientemente acertada como para soslayar la interferencia debida a la presencia del ión fosfato.

En el intento de mejorar el conocimiento de cómo influía el ión fosfato en las determinaciones potenciométricas del ión fluoruro, se decidió preparar dos rectas de calibración para iones fluoruro (rango de 0,5 a 15ppm) a partir de fluoruro sódico, una de las cuales tenía un adición de 25 ppm de fluoruros, añadidos como  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ , en cada uno de los patrones preparados. En la tabla 54 se muestran los parámetros obtenidos para ambas rectas.

*Tabla 54. Parámetros de las rectas de calibrado de fluoruro con y sin adición de 25 ppm en ión fluoruro añadidos como  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ . Rango de concentración entre 0,5 y 15 ppm*

<i>Recta de regresión preparada con NaF</i>	
Pendiente	-57,3407
Ordenada Origen	-357,8309
Coef. Correlación	-0,9998
<i>Recta de regresión preparada con NaF y adición de 25 ppm de F en forma de <math>\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}</math>.</i>	
Pendiente	-32,5379
Ordenada Origen	-279,4412
Coef. Correlación	-0,9902

*Gráfica 4. Comparación de las rectas de calibrado de la tabla 54.*



En la gráfica 4 se observa que conforme aumenta la concentración de fluoruro del patrón de NaF, la contribución a la señal del fluoruro aportado por el  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  es cada vez menor hasta que esa supuesta contribución desaparece, en este caso concreto, en el patrón de NaF de 15 ppm en fluoruro (valor de potencial igual a -180mV para concentraciones de 15 ppm en fluoruro en ambas rectas).

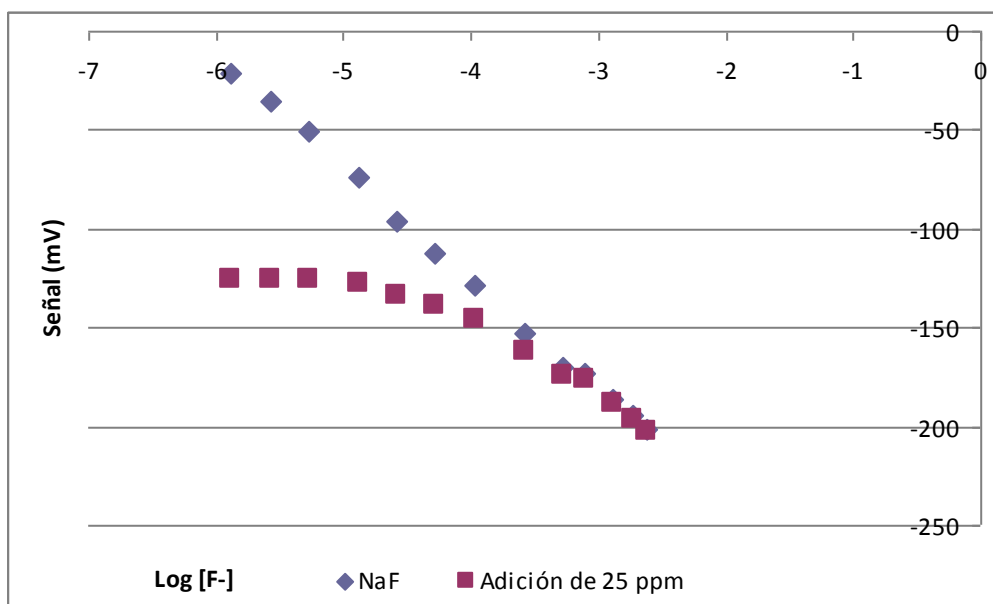
A la vista de este comportamiento, se ensayó una ampliación de rango de concentración en ión fluoruro. En concreto, de 0,025 a 45 ppm. Se prepararon de nuevo dos rectas a partir de patrones de fluoruro aportados por NaF y a una de ellas se le añadieron 25 ppm en ión fluoruro procedente de  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ . En la tabla 55 se muestran los valores numéricos de dichas rectas.

*Tabla 55. Parámetros de las rectas de calibrado de fluoruro, con y sin adición de 25 ppm en ión fluoruro añadidos como  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ . Rango de concentración entre 0,025 y 45 ppm*

Recta de regresión preparada con NaF	
Pendiente	-55,9838
Ordenada Origen	-349,4254
Coef. Correlación	-0,9991
Recta de regresión preparada con NaF y adición de 25 ppm de $\text{F}^-$ en forma de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ .	
Pendiente	-24,4721
Ordenada Origen	-254,6502
Coef. Correlación	-0,9541

En la gráfica 5 se puede observar un comportamiento análogo al mostrado en la gráfica 4 para rangos de concentración más pequeños. En este caso, para concentraciones muy pequeñas de ion fluoruro (aportado como NaF), la adición o no de 25 ppm de fluoruro (como  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) resulta en una diferencia importante en el potencial obtenido.

*Gráfica 5. Comparación de las rectas de calibrado de la tabla 55.*



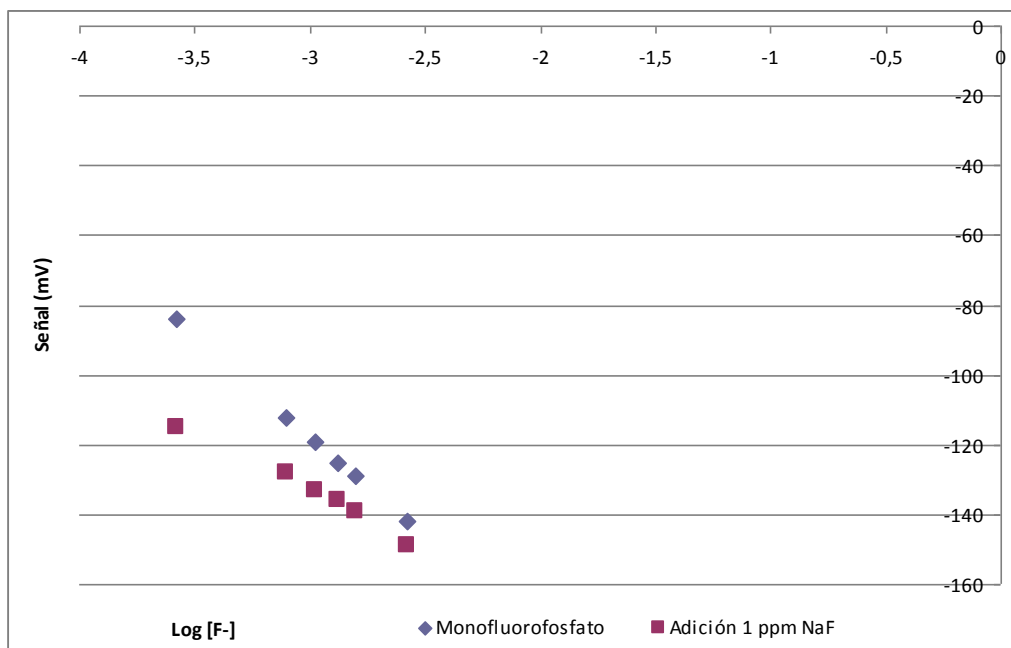
Se puede comprobar que la interferencia es importante cuando se trabaja con concentraciones elevadas de fluoruro, en cambio con concentraciones pequeñas de éste, parece decrecer en magnitud.

En una tercera aproximación, se ensayó la preparación de dos rectas de calibrado para fluoruros pero esta vez preparadas a partir de  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  en un rango desde 5 a 50 ppm. A una de ellas se le adicionó 1 ppm de  $\text{F}^-$  en forma de NaF (a todos los patrones de la serie).

Tabla 56. Parámetros de las rectas de calibrado de fluoruro, con y sin adición de 1 ppm en ión fluoruro añadidos como NaF. Rango de concentración entre 0,5 y 5 ppm.

Recta de regresión preparada con $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ .	
Pendiente	-57,9778
Ordenada Origen	-291,6626
Coef. Correlación	-0,9999
Recta de regresión preparada con $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ y adición de 1 ppm de $\text{F}^-$ en forma de	
Pendiente	-33,3059
Ordenada Origen	-232,8082
Coef. Correlación	-0,9922

Gráfica 6. Comparación de las rectas de calibrado de la tabla 56.



Finalmente, se añadieron 25 y 50 ppm de fosfato ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) respectivamente, a 2 disoluciones de 5 ppm de NaF, también se midió una disolución de 5 ppm de NaF sin adición de fosfato y una disolución sin  $\text{F}^-$  con 25 ppm de  $\text{PO}_4^-$ , los resultados se muestran en la tabla 57.

*Tabla 57. Resultados obtenidos de las adiciones de fosfatos en patrones de fluoruros.*

ppm NaF	ppm PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	señal (mV)
0	25	0
5	0	-153
5	25	-151
5	50	-154

Como se observa, la presencia del fosfato en si mismo no “atenúa” la señal del fluoruro, es cuando el ión fluoruro va combinado con los fosfatos (unión covalente) cuando estos “atenúan” la señal puesto que el fluoruro no se encuentra en estado libre.

## 5. CONCLUSIONES

Es posible llevar a cabo un análisis cuantitativo de fluoruros mediante electrodos selectivos en productos de higiene bucal (colutorios y pastas de dientes) en cuya composición no se observe la presencia de iones fosfato unidos covalentemente al fluoruro.

Tanto la calibración con patrones externos como la calibración por adición de patrón se han mostrado adecuadas para obtener valores cuantitativos en este tipo de muestras. En los colutorios menos concentrados, ambos métodos podrían usarse indistintamente y, en el más concentrado, parece que la calibración con patrón externo ha resultado más exacta que la calibración por adición de patrón. En cualquier caso sería necesario realizar una serie de experimentos de repetibilidad para concluirlo con mayor seguridad. En el caso de la pasta de dientes (contenido en fluoruros aportado como fluoruro sódico), de igual manera ambos métodos parecen adecuados si bien el %error es más pequeño utilizando la adición de patrón. Al igual que en el caso de los colutorios más concentrados, sería necesario realizar una serie de experimentos adicionales de repetibilidad para poder decantarse por uno u otro método de calibración.

En el caso de muestras con contenidos moderados en fluoruro, como ya se ha dicho, la adición de patrón proporciona resultados cuantitativos y, además, es de simple aplicación y económicamente (en términos de tiempo de análisis y coste de éste) más favorable.

La interferencia debida a la presencia de iones fosfatos se ha manifestado a lo largo de este trabajo y se ha intentado soslayar en base a la utilización de factores de corrección. Esta “corrección matemática”, si bien mejora los resultados, no permitiría la determinación cuantitativa de las muestras con esos iones fosfatos, al menos en lo que respecta a pastas de dientes con altos contenidos en fluoruros y en fosfatos. Será necesario, en todo caso, seguir buscando caminos diferentes para corregir esa interferencia.

Para el caso de las aguas minerales, se puede concluir que, dada su relativamente pobre concentración en iones fluoruro, el método de calibración por adición de patrón es el más adecuado, eso si, aplicándolo en el rango óptimo de adición que implique incrementos en la diferencia de potencial entre, aproximadamente, 28 y 48 mV.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
- [2]. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/f.htm>
- [3]. <http://www.zonadiet.com/nutricion/fluor.htm>
- [4]. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-077-SCFI-2001.pdf>
- [5]. [http://www.uhu.es/inmaculada\\_giraldez/apuntes/tema%2013/electrodos%20selectivos%20de%20iones.PDF](http://www.uhu.es/inmaculada_giraldez/apuntes/tema%2013/electrodos%20selectivos%20de%20iones.PDF)
- [6]. Manual electrodo de fluoruros CRISON 96 55
- [7]. Manual de instrucciones electrodo de referencia CRISON 52 40
- [8]. [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec\\_5.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_5.htm)
- [9]. Documento “La fluoración de aguas en la región de Murcia” Rev Esp Pública 1998; 72:91-101
- [10]. Arantxa Badenas, Proyecto Fin de Carrera, Septiembre 2013. Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza
- [11]. <http://laboratorioteccnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/cromatografia-inica>
- [12]. <http://elcomercio.pe/gastronomia/nutricion/sal-fluorada-ingrediente-vital-salud-osea-dental-noticia-661611>
- [13]. <http://www.salcosta.com>
- [14]. [https://www.u-cursos.cl/odontologia/2011/2/OD0903/1/material\\_docente/objeto/587030](https://www.u-cursos.cl/odontologia/2011/2/OD0903/1/material_docente/objeto/587030)
- [15]. <http://www.hannainst.es/biblioteca/index.php?pg=0&CodApartado=36&CodTema=210>
- [16]. <http://www.ugr.es/~pbaca/p7fluordeaplicacionprofesional/02e60099f4106911f/prac07.pdf>
- [17]. [http://cisnex.amc.edu.mx/congreso/Ciencias\\_Exactas/Quimica/Quimica\\_Ciencia\\_Central/ponencias/Torrens\\_pdf.pdf](http://cisnex.amc.edu.mx/congreso/Ciencias_Exactas/Quimica/Quimica_Ciencia_Central/ponencias/Torrens_pdf.pdf)

Bibliografía comprobada y activa a día 07/02/2014.