

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA DE QUÍMICA



**“DETERMINACIÓN DEL ION FLUORURO EN AGUAS DE CONSUMO
HUMANO EN LOS DEPARTAMENTOS DE SANTA ANA Y
CHALATENANGO”**

**TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:
RAÚL ARMANDO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ**

**PARA OPTAR AL GRADO DE:
LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, MARZO DEL 2008

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA DE QUÍMICA



**“DETERMINACIÓN DEL ION FLUORURO EN AGUAS DE CONSUMO
HUMANO EN LOS DEPARTAMENTOS DE SANTA ANA Y
CHALATENANGO”**

PRESENTADO POR:

RAÚL ARMANDO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ

ASESOR

Dr. NÉSTOR GUILLERMO ORELLANA VELADO

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, MARZO DEL 2008

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA

TRABAJO DE GRADUACIÓN

**“DETERMINACIÓN DEL ION FLUORURO EN AGUAS DE CONSUMO
HUMANO EN LOS DEPARTAMENTOS DE SANTA ANA Y
CHALATENANGO”**

**PRESENTADO POR:
RAÚL ARMANDO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ**

**PARA OPTAR AL GRADO DE:
LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ASESOR:
Dr. NÉSTOR GUILLERMO ORELLANA VELADO**

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, MARZO DEL 2008

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR:

MSc. Rufino Antonio Quezada Sánchez

SECRETARIO GENERAL:

Lic. Douglas Vladimir Alfaro Sánchez

FISCAL:

Dr. Rene Madecadel Perla Jiménez.

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

DECANO

Dr. Rafael Antonio Gómez Coto

DIRECTOR ESCUELA DE QUÍMICA

Lic. José Alfredo Díaz

DEDICATORIA

A mis padres queridos

Tomasa de los Ángeles Hernández

Santos Otilio Martínez Retana

*y a mi niña adorada:
Josselin Vanessa*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido finalizar mis estudios

*A mis hermanos por todo el apoyo que me brindaron tanto económico como moral en mi larga
carrera*

*A mis padres por su arduo trabajo que a diario desempeñaron con la fe de que algún día los
recompensara con un título entre mis manos*

A mi asesor por toda su enorme colaboración y paciencia

y a todas las personas que de una manera u otra aportaron en mi camino

TABLA DE CONTENIDO

Tabla de contenido

1	RESUMEN	1
2	JUSTIFICACIÓN	3
3	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
4	INTRODUCCIÓN	7
5	OBJETIVOS	9
	OBJETIVO GENERAL.....	10
	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
6	FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	11
6.1	MÉTODOS UTILIZADOS EN LA DETERMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUA	13
6.1.1	MÉTODO POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA.....	13
6.1.2	MÉTODO COLORIMÉTRICO.....	13
6.1.3	MÉTODO DE LA COMPLEXONA.....	13
6.1.4	MÉTODO POTENCIOMÉTRICO	14
6.2	PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS SELECTIVAS DE IONES	14
6.2.1	MÍNIMA SOLUBILIDAD.....	14
6.2.3	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	14
6.2.4	REACTIVIDAD SELECTIVA CON EL ANALITO	14
6.3	TEORÍA DE OPERACIÓN	15
6.3.1	PRINCIPIO DEL MÉTODO.....	15
6.4	INTERFERENCIAS	16
6.5	VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS	16
6.5.1	LINEALIDAD.....	17
6.5.2	PRECISIÓN	18
6.5.2.1	REPETIBILIDAD.....	18
6.5.2.2	REPRODUCIBILIDAD	18
6.5.3	LÍMITE DE DETECCIÓN:.....	18
6.5.4	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	19
6.5.5	EXACTITUD.....	19
7	PARTE EXPERIMENTAL	21
7.1	EQUIPO UTILIZADO	22
7.2	REACTIVOS	22
7.3	TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS	23
7.4	ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS	23
7.5	DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANALÍTICAS	24

7.5.1	LINEALIDAD	24
7.5.2	REPETIBILIDAD	25
7.5.3	REPRODUCIBILIDAD	26
7.5.4	LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	26
7.5.5	EXACTITUD DEL MÉTODO	26
8.0	RESULTADOS	27
8.1	DETERMINACIÓN DE LA LINEALIDAD	28
8.2	REPETIBILIDAD	29
8.3	REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO	32
8.4	LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	36
8.5	EXACTITUD DEL MÉTODO	37
8.6	CUANTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS	37
9.0	CONCLUSIONES	42
10.0	RECOMENDACIONES	45
11.0	BIBLIOGRAFÍA	47
12.0	ANEXOS	49

INDICE DE TABLAS

Tabla 7.5.1	Preparación de estándares para la curva de Calibración.-----	25
Tabla 8.1	Resultados obtenidos en la elaboración de la curva de calibración (1) para la Determinación de la linealidad del método.-----	28
Tabla 8.2a	Resultados obtenidos en la elaboración de las curvas 2 y 3 para la determinación de la determinación de la repetibilidad del método.-----	30
Tabla 8.2b	Resultados obtenidos de la elaboración de las tres curvas de calibración para la determinación de la repetibilidad del método.-----	32
Tabla 8.3a	Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración elaboradas por los analistas 1 y 2 en el primer día de trabajo para la determinación de la reproducibilidad del método-----	33
Tabla 8.3b	Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración por los analistas 1 y 2 en el segundo día de trabajo para la determinación de la reproducibilidad del método.-----	34
Tabla 8.3c	Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración por los analistas 1 y 2 en el tercer día de trabajo para la determinación de la reproducibilidad del método.-----	35
Tabla 8.3d	Resultados obtenidos en el análisis de varianza de las curvas de calibración elaboradas por los analistas 1 y 2 para la determinación de la reproducibilidad del método.-----	36
Tabla 8.4	Resultados obtenidos de 13 lecturas de voltaje del blanco reactivo para la determinación del límite de detección y de cuantificación.-----	36
Tabla 8.5	Resultados obtenidos en la determinación de la exactitud del método-----	37
Tabla 8.6	Resultados obtenidos en la cuantificación de fluoruro en muestras de agua.-----	39

INDICE DE FIGURAS

Figura 8.1 Curva de calibración (1) para la para la determinación de la linealidad por el método del electrodo selectivo de iones.-----26

Figura 8.2 Curva de calibración 2 para la determinación de la repetibilidad del método-----28

Resumen

En este documento se presenta un estudio acerca de la concentración del ión fluoruro (F^-), encontrada en el agua de consumo humano, el cual es un componente químico muy importante en la naturaleza y posee efectos directos sobre la salud de los seres humanos.

El método que se utilizó para medir el contenido del analito es el de potenciometría directa con electrodo selectivo de iones fluoruro.

La investigación incluye en primer lugar la validación del método, seguido por un análisis riguroso de la concentración de ión fluoruro en regiones de los departamentos de Santa Ana y Chalatenango.

En la etapa de validación del método, se determinaron sus principales características analíticas como el rango lineal, la precisión, el límite de detección, el límite de cuantificación y la exactitud.

Mediante la determinación del contenido del ión fluoruro se podrá establecer su presencia en las aguas de consumo humano en las zonas antes mencionadas, a fin de determinar si cumplen con lo establecido por la Norma Salvadoreña para la calidad del agua (NSO). La importancia de establecer aquellas zonas que manifiestan presencia alta o baja del analito en estudio, es que podrá ser utilizada para estudiar el impacto que dicha especie química produce en la salud de las personas que lo ingieren, ya sea este favorable (fortaleciendo los huesos y la dentadura) o adverso, produciendo fluorosis dental y trastornos en el cerebro que pueden llegar a producir hasta la muerte por la ingesta prolongada). Además de la medida del potencial, se realizan otras determinaciones importantes de parámetros físico-químicos, como la conductividad y el pH, para determinar si existe una relación entre dichas medidas y la concentración del analito de interés (ión fluoruro).

Justificación

La determinación del ión fluoruro en el agua de consumo humano es de vital importancia, ya que si bien es cierto, su incorporación al organismo en pequeñas cantidades, tiene un efecto beneficioso en la salud, ya que previene las caries dentales. Por otra parte, estudios científicos han demostrado que el fluoruro ingerido en niveles altos puede ocasionar daños a la salud, durante la formación de dientes en los niños, provocando fluorosis con visibles cambios en el esmalte dental; en adultos la exposición a altas concentraciones de fluoruro por largo tiempo puede causar fluorosis esquelética, cáncer de huesos, mal funcionamiento de la tiroides, y otros efectos que actualmente están siendo investigados.⁽⁵⁾

Las normas internacionales para el agua de consumo humano, de acuerdo a organizaciones como: El Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), la Organización Panamericana de la Salud (OPS), Y Organización Mundial de la Salud (OMS)⁽⁷⁾, establecen un nivel máximo admisible de fluoruro de 1.5 mg/L, pero puede variar de acuerdo a la legislación de cada país.

Nuestro estudio busca establecer si la concentración de fluoruro es inferior o superior al valor crítico de 1.5mg/L; de ser mayor, identificar las zonas donde se cuenta con este problema.

La determinación de la cantidad de fluoruro encontrada nos sirve para establecer si el contenido del ión en el agua natural esta comprendido entre (0.6 y 1.2)mg/L, límites de concentración en los cuales de acuerdo a estudios realizados el fluoruro posee un principio activo mineral nutriente que favorece la formación de un esmalte dental muy resistente a la caries en los niños que consumen agua que contienen fluoruro en esa proporción durante el periodo que se desarrolla la dentición.

El estudio puede servir además para efectuar recomendaciones según los resultados encontrados, para que a futuro se pueda establecer un programa que cuente con un sistema de fluoruración de los suministros del agua en aquellos lugares donde las concentraciones sean mínimas o despreciables y la remoción en las regiones en donde el contenido sobrepase los límites establecidos según la Norma Salvadoreña para la calidad del agua.

Planteamiento del problema

Cuando las concentraciones de fluoruro sobrepasan los límites que se han establecido de acuerdo a numerosos estudios (esto es concentraciones mayores a 1.5 mg/L) los efectos sobre la salud tendrían consecuencias desfavorables en el ser humano, en la práctica, ya que en nuestro país no existe hasta la fecha ningún sistema de fluorización en la red de distribución de abastecimiento; el problema se da en aquellas zonas en las cuales el fluoruro se encuentra a concentraciones elevadas en forma natural en el agua de consumo.

En un estudio generalizado a nivel nacional realizado por la Administración Nacional de Acueductos y Alcantarillados (ANDA) en conjunto con el Ministerio de Salud denominado “Estudio de la concentración de fluoruro en fuentes de agua de consumo humano en El Salvador”⁽³⁾, se determinó que existen zonas que presentan concentraciones mayores a 1.5 mg/L.

Debido a que la presencia de fluoruro presenta dos situaciones diferentes. Una favorable que es cuando su concentración no sobrepasa de 1.5mg/L, esto es de beneficio en cuanto a salud bucal; y adversas cuando las cantidades son mayores a la concentración antes mencionada. Por todo lo expuesto consideramos de relevante importancia realizar un muestreo y un estudio minucioso, en los departamentos de Santa Ana y Chalatenango, para determinar los lugares donde las concentraciones son mayores a 1.5 mg/L, ó menores a 0.3 mg/L, con el propósito de establecer si presentan un peligro potencial para los habitantes de dichas zonas.

Introducción

Este documento presenta un estudio acerca del contenido del ión fluoruro en agua para el consumo humano, el ión fluoruro es un anión muy importante en la naturaleza, el cual no se encuentra en estado libre, pero combinado con otros elementos puede llegar a alcanzar concentraciones considerables sobre todo cuando se combina con el sodio para formar fluoruro de sodio.

La parte practica por cada muestra recolectada, se realizaron medidas del pH y la conductividad in situ para evitar una posible deposición de dióxido de carbono que alteraría los resultados reales. Si los resultados arrojados en el contenido de fluoruro presentan concentraciones apreciables se llevará a cabo un segundo muestreo para verificar la presencia del ión en el agua, si aún persiste se indaga mediante la observación visual y encuestas acerca de la salud bucal de las personas.

Para la determinación del contenido de fluoruro es necesario validar la metodología a utilizar con el fin de obtener resultados más confiables, precisos y de exactitud aceptable. Por lo que en la investigación realizada, se validó el método mediante el estudio de las principales características, como linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, precisión y exactitud.

Objetivos

Objetivo General

Determinar el contenido de fluoruro en aguas de consumo humano en los departamentos de Santa Ana y Chalatenango

Objetivos específicos

- 1- Validar la metodología para la determinación de fluoruro mediante potenciometría directa de acuerdo al método ASTM D-5233-92^(1,2).
- 2- Realizar muestreos exhaustivos en zonas de los departamentos en estudio que presenten altas concentraciones de fluoruro,
- 3- Verificar si las concentraciones de fluoruro encontradas en el año 2001 en lugares ya determinados, aún persisten de acuerdo al estudio de concentración de fluoruro en fuentes de agua de consumo humano en El Salvador⁽³⁾ realizado por ANDA y el Ministerio de Salud.
- 4- Aplicar la metodología validada para la determinación del fluoruro, a las muestras de agua provenientes de las zonas seleccionadas.

Fundamentación Teórica

Uno de los componentes químicos que ha ido generando progresivamente la atención en los últimos años es el ión fluoruro, ya que se han llevado a cabo estudios que revelan la incidencia de dicho componente en la salud de los seres humanos.

El ión fluoruro forma sales con el sodio y el calcio; en el organismo el fluoruro se encuentra normalmente como fluoruro de calcio y se deposita en los huesos y dientes. En forma natural, éste se encuentra en algunas aguas dulces y principalmente en el océano como fluoruro de sodio, por lo que la mayoría de mariscos y peces del mar lo contienen.

La mayoría de sales del ión fluoruro son de baja solubilidad; por ello la concentración de fluoruros en aguas naturales es normalmente baja, menor de 1 mg/L en aguas superficiales.

La importancia de los fluoruros ha sido investigada en la prevención de caries a concentraciones aceptables, comprobando de esta manera efectos satisfactorios; el organismo metaboliza los fluoruros en igual forma que con los demás nutrientes, es decir que una vez ingeridos los absorbe y los distribuye por la sangre a todos los órganos.

El fluoruro, ingerido o aplicado en forma tópica a los dientes brotados (denominado fluoruro sistemático) ayuda a prevenir la destrucción de los mismos, fortalece el esmalte dental y reduce los efectos perjudiciales de la placa bacteriana. El fluoruro también permite que la estructura interna del diente sea más resistente a la destrucción y fomenta la remineralización, lo que ayuda a reparar la destrucción inicial antes de que el daño sea visible. Sin embargo, el fluoruro ingerido a niveles altos, puede ocasionar daños a la salud produciendo fluorosis dental o esquelética en las personas que la consumen.

La acumulación persistente de fluoruro en el hueso favorece la actividad osteoblástica, lo que en algún momento se consideró como beneficiosa en el tratamiento de la osteoporosis. El tejido óseo neoformado no mantiene la estructura del tejido óseo normal, siendo un hueso más denso pero menos elástico, lo que lo hace más susceptible de fracturarse.

La acumulación de fluoruro en los dientes, produce en el esmalte la aparición de fluorosis, defecto de mineralización del esmalte dentario secundario, debido a su exceso durante su formación. La fluorosis se evidencia inicialmente en un aspecto moteado del diente, debido a la deposición de substancias coloreadas procedentes de la alimentación, hasta la aparición de porosidades, su deformación y finalmente la destrucción.

6.1 Métodos utilizados en la determinación de fluoruros en agua.

Existen diferentes métodos para medir el contenido de ión fluoruro en agua, todos presentan sus ventajas y desventajas; es responsabilidad del analista elegir aquel método que le sea más sencillo y accesible siempre y cuando le proporcione los mejores y más confiables resultados.

Entre los métodos sugeridos para determinar el ión fluoruro (F^-) en agua, los más utilizados son el del electrodo selectivo, los colorimétricos y los cromatográficos. A continuación se realiza una descripción de cada uno de ellos

6.1.1 Método por cromatografía iónica

La cromatografía iónica proporciona una técnica instrumental única que se puede utilizar para hacer una medida secuencial y rápida. Esta técnica tiene la ventaja de eliminar la utilización de reactivos peligrosos, sin embargo no esta recomendada para la determinación rutinaria de fluoruro, ya que estudios de equivalencia han indicado sesgos positivos o negativos y poca precisión en algunas muestras. El ión fluoruro (F^-) puede determinarse con precisión por cromatografía iónica mediante el empleo de técnicas especiales, como la de la utilización de disolventes débiles para separar los fluoruros de los picos de interferencia.⁽¹⁾

6.1.2 Método Colorimétrico

Se basa en la reacción entre el fluoruro presente en la muestra, previamente acidificada con nitrato de thorio, para formar un complejo que se colorea con el indicador rojo de alizarina; luego, la determinación se realiza por comparación del color obtenido en la muestra frente a un estándar de fluoruro de concentración conocida. Esta técnica semicuantitativa requiere que la cantidad adiciona acidificada con nitrato de thorio sea exactamente la misma tanto en la muestra como en el estándar y la comparación del color se realice en el punto final de la reacción. Este método abarca un rango de determinación entre 0 y 1.4 mg/L.

6.1.3 Método de la Complexona.

En primer lugar la muestra es expuesta a una destilación previa al análisis y el destilado se hace reaccionar con reactivo azul-lantano de alizarina flúor para formar un complejo azul que se mide colorimetricamente a 620 nm. Este método es aplicable a las aguas potables,

superficiales y salinas así como a las residuales domésticas e industriales. El rango de trabajo en el que se puede determinar con confiabilidad el ión fluoruro de acuerdo a este método es de 0.1 a 2.0 mg/L.

6.1.4 Método Potenciométrico

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en las medidas del potencial de celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables ⁽²⁾. Desde principios de 1900, las técnicas potenciométricas se han utilizado para la detección de puntos finales en métodos volumétricos de análisis. De origen más reciente son los métodos en los que las concentraciones de los iones se obtienen directamente del potencial de un electrodo de membrana selectiva de iones; estos electrodos están casi libres de interferencias y proporcionan un medio rápido y adecuado para estimaciones cuantitativas de numerosos cationes y aniones importantes.⁽²⁾

6.2 Propiedades de las membranas selectivas de iones

Todas las membranas selectivas de iones de los electrodos presentan propiedades comunes, las cuales proporcionan la sensibilidad y la selectividad de los electrodos de membrana hacia ciertos cationes o aniones. Dentro de estas propiedades se puede mencionar:

6.2.1 Mínima solubilidad

Una propiedad necesaria de un medio selectivo de iones, es que su solubilidad en disoluciones de analito (normalmente acuosas) se aproxime a cero. Así, muchas membranas están formadas por moléculas grandes o agregados moleculares, tales como, los vidrios de sílice o resinas de polímeros.

6.2.3 Conductividad eléctrica.

Una membrana debe de presentar conductividad aunque sea pequeña. Generalmente, esta condición se debe a la migración de iones sencillos cargados en el interior de la membrana.

6.2.4 Reactividad selectiva con el analito

Una de la membrana o alguna de las especies contenidas en la matriz de la membrana deben ser capaces de enlazarse selectivamente con los iones del analito.

6.3 Teoría de operación

Los fluoruros son determinados potenciométricamente usando un electrodo selectivo de ión específico para fluoruro, en conjunto con un electrodo de referencia y un potenciómetro o un pH-metro que cuente con una escala expandida en milivoltios.

El electrodo de fluoruro cuenta con una membrana cristalina de fluoruro de lantano (LaF_3). El mecanismo del desarrollo de un potencial sensible al fluoruro a través de la membrana es la siguiente:

La ionización de la muestra crea una carga en la superficie de la membrana a través de las dos interfases de la misma. La magnitud de la carga depende de la concentración del ión fluoruro en la disolución, de tal manera que en el lado de la membrana que encuentra una concentración menor de ión fluoruro se vuelve positiva con respecto a la otra superficie; es esta diferencia de carga la que proporciona una medida de la diferencia de concentración de fluoruros en las disoluciones.

6.3.1 Principio del método

El electrodo de fluoruro es un sensor selectivo de iones. El elemento clave en el electrodo de fluoruro es el cristal de fluoruro de lantano con barnizado de tipo láser a través del cual se establece una potencial con soluciones de fluoruro de diferentes concentraciones. El cristal está en contacto con la solución de la muestra en una cara y con una solución interna en la otra. La célula puede representarse así:

$\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^- (0.3\text{M}), \text{F}^- (0.001\text{M})/\text{LaF}_3/\text{solución test}/\text{electrodo de referencia}$.

El electrodo de fluoruro se puede utilizar con un electrodo de referencia de calomelanos estándar y con casi todos los medidores de pH modernos que tengan una escala expandida en milivoltios.

El electrodo de fluoruro mide la actividad del ión fluoruro en solución, en lugar de su concentración. La actividad del ión fluoruro depende de la fuerza iónica total de la solución y del pH, así como de la del derivado complejante del fluoruro. La adición de un tampón adecuado proporciona una fuerza iónica ambiente casi uniforme, ajusta el pH y destruye los complejos que puede formar el ión fluoruro, para que el electrodo mida realmente la concentración.⁽²⁾

6.4 Interferencias

- El ión fluoruro forma complejos con varios cationes polivalentes, especialmente con hierro y aluminio y la proporción de esa formación depende del pH.
- Para evitar que cationes interferentes de hierro y aluminio afecten la sensibilidad de la medida se adiciona una solución amortiguadora la cual posee un componente conocido como EDTA (ácido diamintetracético), el cual compleja preferentemente los cationes interferentes liberando iones fluoruro.
- Las concentraciones de hierro y aluminio se pueden acomplejar con preferencia en solución ligeramente ácida siempre y cuando las concentraciones no sean mayores a 3 mg/L para aluminio y 20 mg/L para hierro.
- El F^- en soluciones ácidas forma un complejo HF. HF mal ionizado, pero el tampón mantiene un pH por encima de 5 para reducir al mínimo la formación de fluoruro debido al hidrógeno.
- En solución alcalina el ión hidróxido (OH^-) afecta la sensibilidad del electrodo; sin embargo la solución amortiguadora mantiene un pH entre 5.3 y 5.5, en el cual, no se evidencia interferencias por el ión mencionado.

6.5 Validación de métodos analíticos.

La validación de un método analítico consiste en la realización de una serie de pruebas, tendientes a establecer y documentar sus características de desarrollo y además demostrar que es apropiado para los propósitos analíticos requeridos, y se logra si las propiedades de exactitud, linealidad, precisión y relevancia son aceptables al compararse contra otro método validado, contra valores de referencia o contra valores especificados en una norma. La validación se reporta formalmente como un reporte técnico.

Existen diferentes maneras de definir que es una validación de métodos analíticos, una de ellas es la siguiente:

Es el proceso que se sigue para definir un requisito analítico y confirmar que el método considerado tiene capacidades de rendimiento consistente con las requeridas por la aplicación.⁽³⁾

La validación incluye una determinación de características a evaluar para conocer la capacidad de un método para reproducir resultados confiables. A continuación se detallan

las características a evaluar en el desarrollo de esta investigación las cuales son linealidad, precisión límite de detección, límite de cuantificación y exactitud.

6.5.1 Linealidad

La linealidad de un método analítico se refiere al proceso por medio del cual la respuesta de un sistema de medición esta relacionada a la concentración o a la cantidad del analito de interés, de aquí que frecuentemente consiste en la evaluación de una función de respuesta análoga.

La linealidad se obtiene a través de curvas de calibración. La calibración nos permite la estimación de los errores de indicación del instrumento de medida, sistema de medida, medida material, o la asignación de valores a las marcas de escalas arbitrarias.

A continuación se detalla el mecanismo a seguir para obtener una curva de calibración:

La obtención de la curva de calibración se basa en dos premisas importantes (8):

- a) Existe una relación lineal ($y = a + bx$) entre la concentración de analito (x) y la magnitud de la variable medida y .
- b) Cualquier desviación de los puntos individuales respecto a una línea recta es consecuencia del error indeterminado en la medida de (y).

Para simplificar los cálculos en la aplicación del método de mínimos cuadrados se definen tres cantidades S_{xx} ,- S_{yy} ,- S_{xy} :

$$s_{xx} = \sum (X_i - \bar{X})^2 = \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2/n \quad (1)$$

$$S_{yy} = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2/n \quad (2)$$

$$S_{xy} = \sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) = \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i/n \quad (3)$$

El cálculo de S_{xx} , S_{yy} y S_{xy} permite la evaluación de parámetros de interés tales como la pendiente de la línea:

$$b = S_{xy}/S_{xx} \quad (4)$$

La ordenada en el origen (intercepto)

$$a = Y - bx \quad (5)$$

La desviación estándar de regresión:

$$S_r = (S_{yy} - b^2 S_{xx} / n - 2)^{1/2} \quad (6)$$

Y el coeficiente de correlación:

$$r = S_{xy} / (S_{xx} S_{yy})^{1/2} \quad (7)$$

6.5.2 Precisión

La precisión se define como el grado de concordancia entre resultados de mediciones obtenidas independientemente bajo condiciones establecidas.

Existen diferentes formas para establecer la precisión de un método analítico, dependiendo de las condiciones de trabajo establecidas; así, la precisión puede calcularse en términos del grado de repetibilidad y reproducibilidad

6.5.2.1 Repetibilidad

Implica la obtención de resultados bajo condiciones de utilización del mismo método, con una misma muestra, el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo.

6.5.2.2 Reproducibilidad

Implica la obtención de resultados bajo condiciones del mismo método, utilizando la misma muestra, con diferente operador y diferentes condiciones de trabajo

6.5.3 Límite de detección:

Es la mínima concentración o mínima masa del analito que se puede detectar para un nivel de confianza dado y depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco ⁽²⁾.

El fundamento para establecer el límite de detección es la variabilidad de la desviación del blanco; con el fin de realizar este cálculo, la variabilidad se mide como la desviación estándar dentro de un lote.

Para efectos de validación, por lo general es suficiente suministrar una indicación del nivel en el que la detección se vuelve problemática, de esta manera el límite de detección puede ser determinado por medio de:

$$LD = 3S_{BL}/b \quad (8)$$

Donde S_{BL} es la desviación estándar de las mediciones obtenidas con el blanco y b es la pendiente de la curva de calibración. Se divide entre el valor de la pendiente para tener expresado el límite de detección en términos de concentración.

6.5.4 Límite de cuantificación.

El límite de cuantificación es el límite mínimo ó la cantidad mínima de sustancias que deberán estar presentes antes que un método sea considerado capaz de entregar resultados cuantitativos, dicho en otras palabras es la concentración mínima de un analito que puede ser determinado con un nivel aceptable de exactitud y precisión.⁽³⁾ Por convención, el límite de cuantificación se determina por medio de la siguiente fórmula;

$$LQ = 10S_{BL}/b \quad (9)$$

Donde S_{BL} es la desviación estándar de las mediciones obtenidas con el blanco y b es la pendiente de la curva de calibrado

6.5.5 Exactitud.

Combinación del sesgo y la precisión de un procedimiento analítico, que refleja la proximidad de un valor medido a la de un valor verdadero⁽²⁾.

La exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero como el grado de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado⁽⁴⁾.

Para determinar la exactitud de un método a validar existen tres maneras diferentes las cuales se detallan a continuación.

- 1- Mediante una referencia externa. La referencia externa puede consistir en un material de referencia certificado (MRC), un material de referencia (M.R.), un patrón químico o una muestra obtenida a través de un programa ínter laboratorio.
- 2- Mediante comparación de métodos. Comparación interna, mediante el estudio del comportamiento de un analito en una muestra analizada por diferentes métodos en el propio laboratorio o comparación externa, mediante la participación de un programa inter-laboratorio.
- 3- Mediante el método de adiciones. Este consiste en añadir una cantidad conocida de patrón a la muestra y comparar la diferencia entre los resultados que se obtienen de la muestra sin adicionar y la muestra adicionada; con el valor teórico de la adición que

se toma como valor de referencia, todos los resultados se deben de obtener de la aplicación completa del método, es decir sin omitir ninguna de las etapas que lo integran.

Para determinar la exactitud se preparan diversas muestras a las que se les adiciona una cantidad conocida del ión fluoruro para obtener una determinada concentración. La exactitud encontrada se reporta como porcentaje de recobro o porcentaje de error.

$$1- \text{ \% recobro} = \frac{(\text{Concentración calculada})}{(\text{Concentración original})} * 100 \quad (10)$$

$$2- \text{ \% de error} = \frac{(\text{Concentración original} - \text{Concentración calculada})}{(\text{Concentración original})} * 100 \quad (11)$$

Parte Experimental

En esta sección se describen los procedimientos que se utilizaron en la determinación del contenido del ión fluoruro, así como, los materiales, reactivos y las características analíticas del método (linealidad, precisión, límite de detección y cuantificación, exactitud).

7.1 EQUIPO UTILIZADO

- 1- pH metro con escala expandida en mV
- 2- Electrodo de fluoruro de media celda
- 3- Electrodo de referencia de calomelanos
- 4- Agitador magnético y barra agitadora con teflón.
- 5- Balanza analítica con precisión de 0.1 mg.

7.2 REACTIVOS

➤ Solución madre de fluoruro de sodio 1000 mg/L

Utilizar Fluoruro de sodio (NaF).

Se disuelven 0.2210 gramos de fluoruro de sodio (previamente secado a 110 °C y aforar con agua calidad reactivo o agua destilada y diluir en 100 ml. almacenar en frascos de polietileno.

➤ Solución estándar de fluoruro de 100 mg/L

Se pipetea 10 ml. De la solución madre de 1000mg/L. y se diluye a 100ml.

➤ Solución tampón (TISAB)

En un beaker de un litro se añaden sucesivamente 500ml. De agua destilada; 50 ml. De ácido acético, 58 gramos de cloruro de Sodio, 4 de ácido 1,2 y luego se disuelve por agitación se añade hidróxido de sodio hasta alcanzar un pH entre 5.3 y 5.5 aforar a un litro.

7.3 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Las muestras se recolectaron en frascos de polietileno de aproximadamente 500 mL y se preservaron a una temperatura de 4°C durante su transporte al laboratorio. Los parámetros de conductividad y pH deben ser tomados de inmediato al coleccionar las muestras o en su defecto, al momento de su ingreso al laboratorio, con el cuidado de no agitarlas para evitar la incorporación de oxígeno ya que esto podría alterar el valor real del pH.

Para la determinar fluoruro, las muestras se pueden preservar por un periodo de hasta 28 días.

7.4 ANALISIS DE LAS MUESTRAS

El procedimiento utilizado para la determinación del contenido del ión fluoruro es el siguiente:

- Paso 1: Con una pipeta volumétrica se toman 10mL de la muestra a analizar y se colocan en un beaker de 100mL.
- Paso 2: Se añaden 10mL de solución amortiguadora (TISAB).
- Paso 3: Se coloca una barra de agitación en el beaker con la mezcla preparada anteriormente.
- Paso 4: Se mide el voltaje de la mezcla introduciendo el electrodo de iones fluoruro y el electrodo de referencia.
- Paso 5: El resultado se reporta como mg/L de ión fluoruro mediante la determinación por interpolación

Nota: Es importante que se realice el análisis de las muestras a la misma temperatura y de velocidad de agitación que se realizó la calibración

Nota: Si el valor de la concentración se encuentra fuera del rango de la calibración, se debe volver a calibrar en el rango de concentración correcto y las soluciones estándar adecuadas

7.5 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANALÍTICAS

En esta sección se presentan los procedimientos experimentales que se utilizaron en la validación del método analítico para la determinación del ión fluoruro en agua para el consumo humano. Los parámetros que se validaron son: linealidad, precisión, límite de detección, límite de cuantificación, y exactitud.

7.5.1 Linealidad

Se determinó utilizando soluciones estándar con concentraciones del ión fluoruro de 0.25, 0.50, 0.74, 0.99, 1.96, 2.91, 3.85, 4.76, 5.66, 6.54, 7.41, 8.26, 9.09 mg/L durante un día de trabajo. Posteriormente, se elaboraron las diferentes curvas de calibración. El cálculo del coeficiente de correlación, pendiente e intercepto de la curva se realizó mediante el método de mínimos cuadrados partiendo de las lecturas de voltaje promedio de tres réplicas para cada caso y de los valores de concentración respectiva.

Procedimiento para la determinación de la linealidad del método

Paso 1: Se toman 10 mL de agua destilada y se transfieren a un beaker de 50ml.



Paso 2: Se adicionan 10 mL de solución amortiguadora (TISAB) y se introduce un agitador magnético,



Paso 3: La solución se agita aproximadamente por un minuto.



Paso 4: Finalmente se mide el voltaje y se expresa como mV.

Tabla 7.5.1. Preparación de estándares para la curva de calibración

Volumen agregado ($\mu\text{L.}$)	Volumen medido (mL)	Volumen total (mL)	Concentración (mg/L)
0	20	20.00	0
50	20	20.05	0.25
50	20	20.10	0.50
50	20	20.15	0.74
50	20	20.20	0.99
200	20	20.40	1.96
200	20	20.60	2.91
200	20	20.80	3..85
200	20	21	4.76
200	20	21.2	5.66
200	20	21.4	6.54
200	20	21.6	7.41
200	20	21.80	8.26
200	20	22.00	9.09

7.5.2 Repetibilidad

Para determinar la repetibilidad del método se llevó a cabo la elaboración de tres curvas de calibración realizadas por un mismo analista en una semana de trabajo en las condiciones descritas para la linealidad. La interpretación estadística se realiza a través del análisis de varianza (ANOVA) de los residuos de las líneas de ajuste por mínimos cuadrados, a través de la prueba F. Al no existir diferencia significativa con un nivel de significancia del 5%, se determina que el método es repetible en el rango de concentración de trabajo.

7.5.3 Reproducibilidad

La reproducibilidad del método se determina elaborando curvas de calibración, en las condiciones descritas en linealidad, haciendo variar el analista, de tal manera que cada analista prepara tres curvas de calibración, en el mismo laboratorio con el mismo equipo durante tres días de una semana. A los resultados se les aplica el análisis de varianza (ANOVA) de los residuos de las líneas de ajuste por mínimos cuadrados, mediante la prueba F.

Si no existe diferencia significativa según la prueba F con un nivel de confianza del 5%, se establece que el método es reproducible en las condiciones de trabajo de acuerdo al factor modificado.

7.5.4 Límite de detección y Límite de cuantificación

El límite de detección se determinó llevando a cabo 14 lecturas de potencial del blanco (el blanco consiste en 10 mL de agua destilada más 10 mL de solución amortiguadora). El cálculo se determinó mediante la ecuación 8. El límite de cuantificación se determinó con los mismos datos de potencial utilizados para el cálculo del límite de detección aplicando la ecuación 9.

7.5.5 Exactitud del método

Para la determinación de dicha característica de validación se prepararon ocho muestras de concentración conocida y a las cuales se les adicionó una cantidad conocida del ión fluoruro determinando su lectura a través del cambio de potencial. La exactitud del método se reporta como porcentaje de recobro ó como porcentaje de error respectivamente aplicando las ecuaciones 10 y 11.

Resultados

8.1 Determinación de la linealidad.

Se determinó utilizando soluciones estándar con concentraciones de 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, mg/L, con las que se elaboraron tres réplicas, tal como se establece en la sección 6. 5.1; en la tabla 8.1 se muestran los resultados del potencial medido en cada determinación.

Tabla 8.1 Resultados obtenidos en la elaboración de la curva de calibración
(1) para la determinación de la linealidad

Concentración (mg/L)	Logaritmo de la concentración	Potencial (mV)
0		235
0.25	-0.60201	178
0.50	-0.30103	161
0.74	0.13087	150
0.99	0.00438	143
1.96	0.29226	125
2.91	0.46389	115
3.85	0.5855	108
4.76	0.6776	102
5.66	0.7528	97
6.54	0.8156	94
7.41	0.8698	90
8.26	0.91698	87
9.09	0.9586	85

Pendiente =	-59.984
Intercepto =	142.55
S_r =	2.208

El cálculo de la línea de regresión correspondiente a la curva de calibración que se presenta en la figura 8.1 se determinó por mínimos cuadrados, a partir de las lecturas del

potencial contra el logaritmo de la concentración en mg/mL. El valor del coeficiente de correlación (r) evidencia la relación lineal entre el logaritmo de la concentración y el potencial medido en el intervalo de trabajo determinado.

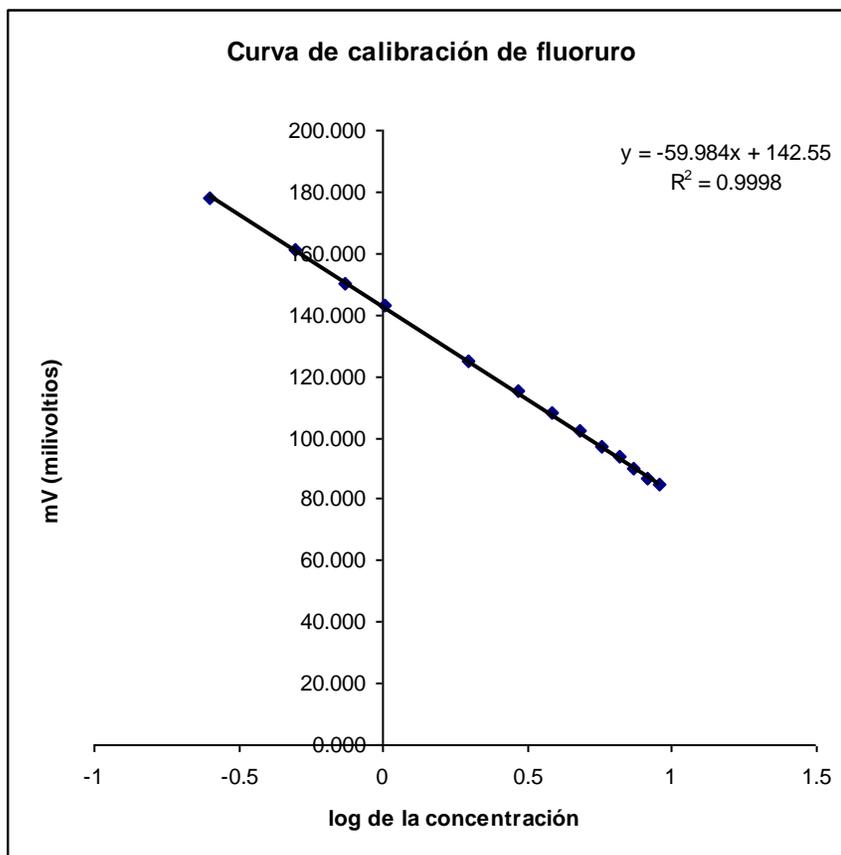


Figura 8.1 Curva de calibración (1) para la determinación de la linealidad por el método del electrodo selectivo de iones

8.2 Repetibilidad

La evaluación de este parámetro se llevó a cabo por un mismo analista durante tres días de una misma semana elaborando tres curvas de calibración en las condiciones mencionadas para la linealidad. En la tabla 8.2.a se presentan los resultados que se obtuvieron del potencial medido a las diferentes concentraciones

Tabla 8.2.a Resultados obtenidos en la elaboración de las curvas 2 y 3 para la determinación de la repetibilidad del método

Concentración mg/L	Logaritmo de C	Potencial (mV)	Concentración mg/L	Logaritmo de C	Potencial (mV)
0		234	0		236
0.25	-0.60201	176	0.25	-0.60201	179
0.50	-0.30103	160	0.50	-0.30103	162
0.74	0.13087	150	0.74	0.13087	151
0.99	0.00438	143	0.99	0.00438	144
1.96	0.29226	125	1.96	0.29226	127
2.91	0.46389	115	2.91	0.46389	116
3.85	0.5855	108	3.85	0.5855	109
4.76	0.6776	103	4.76	0.6776	103
5.66	0.7528	98	5.66	0.7528	98
6.54	0.8156	94	6.54	0.8156	94
7.41	0.8698	91	7.41	0.8698	91
8.26	0.91698	88	8.26	0.91698	88
9.09	0.9586	85	9.09	0.9586	86

Pendiente (b):	-58.617	Pendiente (b):	-59.988
Intercepto (a)	142.07	Intercepto (a)	143.63
r =	0.9996	r =	0.9997
Sr	1.451	Sr	2.098

Los cálculos del intercepto, pendiente y coeficiente de correlación lineal se realizaron por mínimos cuadrados; los valores obtenidos evidencian valores altos de correlación entre el logaritmo de la concentración y el potencial.

En las figura 8.2 se presentan mediante grafica los resultados obtenidos en la determinación de la repetibilidad del método mediante la curva 3, los cálculos han sido determinados por mínimos cuadrados igual que en la linealidad.

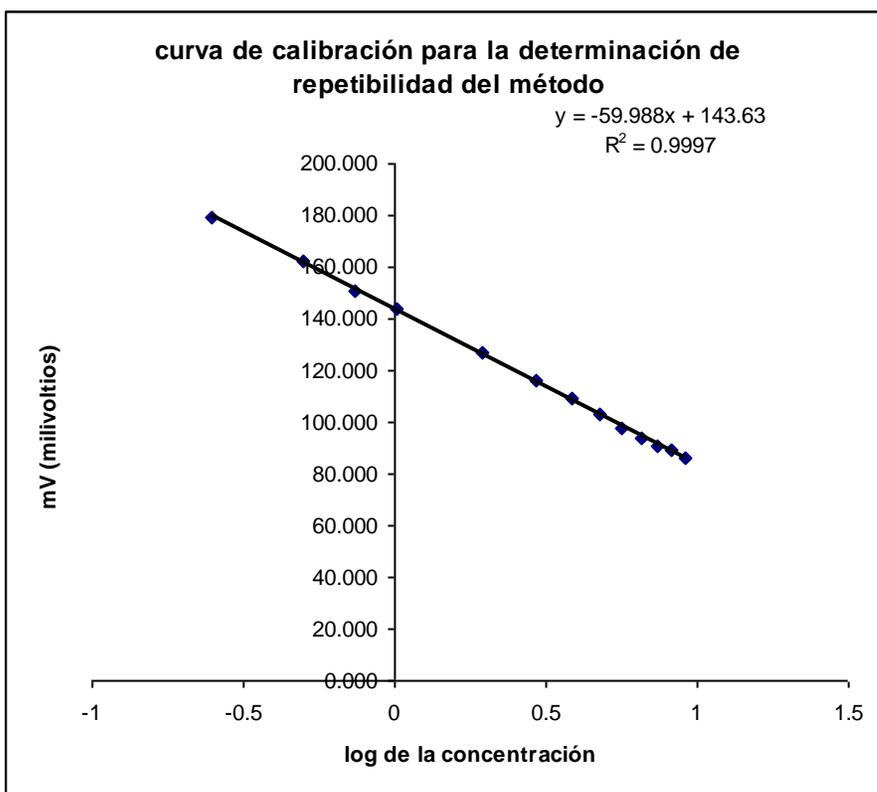


Figura 8.2 Curva de calibración para la determinación de la repetibilidad del método.

El tratamiento estadístico a seguir consiste en el análisis de varianza (ANOVA) para establecer si existe o no diferencia significativa entre las curvas de calibración hechas por el mismo analista en diferentes días aplicando la prueba F. Si no existen diferencias significativas en un nivel de significancia del 5%, se establece que el método es repetible en el rango de concentración de trabajo.

Se determina un valor f experimental que se calcula de la siguiente manera:

$$F_{\text{exp}} = (S_{r1})^2 / (S_{r2})$$

Donde S_{r1} y S_{r2} son las desviaciones estándar de los residuos para las dos curvas de calibración que se están comparando, es necesario que el numerador sea mayor que el denominador es decir que $S_{r1} > S_{r2}$

El valor de F calculado se compara con el valor de F de la tabla de distribución (F_{Tab}), con $n_1 - 2$ grados de libertad en el numerador y $n_2 - 2$ en el denominador con un nivel de

significancia del 5%. Una vez que se tienen los valores de F_{Exp} y F_{Tab} se confirma una de las dos hipótesis que se establecen:

- si $F_{Exp} < F_{tab}$ se confirma la hipótesis nula, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se están comparando por lo tanto se cumple con las condiciones de repetibilidad.
- Si $F_{Exp} > F_{tab}$ se confirma la hipótesis alterna, existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se están comparando y por lo tanto el método no cumple con las condiciones de repetibilidad.

En la tabla 8.2.b se presentan los resultados obtenidos de las comparaciones estadísticas (análisis de varianza) de las tres curvas de calibración. En la tabla se evidencia que para las tres curvas de calibración estudiadas no existen diferencias significativas por lo que se determina que el método utilizado para la determinación de fluoruro es reproducible en el rango de trabajo determinado.

Tabla 8.2b Resultados obtenidos en la elaboración de curvas de Calibración para La determinación de la repetibilidad del método.

Curva	Desviación Sr	Datos (n)	F_{Exp}	F_{Tab}	Conclusión
1	2.21	13	1.51	6.39	Repetible
2	1.46	13			
1	2.21	13	1.05	6.39	Repetible
3	2.10	13			
3	2.10	13	1.44	6.39	Repetible
2	1.46	13			

8.3 Reproducibilidad del método

Para evaluar esta característica se elaboraron curvas de calibración, en las condiciones descritas para la linealidad haciendo variar el analista, cada analista preparó tres curvas de calibración en el mismo laboratorio, utilizando el mismo equipo de trabajo durante tres días de la misma semana. A los resultados obtenidos se les aplicó el análisis de varianza (ANOVA) de los residuos de las líneas de ajuste por mínimos cuadrados, mediante la prueba f para determinar si existe diferencia significativa con un nivel de significancia del

5%, de no existir diferencia significativa según la prueba F se establece que el método es reproducible en el rango de trabajo establecido.

Tabla 8.3a Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración por los analistas 1 y 2 día primero para la determinación de la reproducibilidad del método.

Analista 1			Analista 2		
C	Logaritmo de C	Potencial (mV)	C	Logaritmo de C	Potencial (mV)
0		235	0		236
0.25	-0.60201	178	0.25	-0.60201	180
0.50	-0.30103	161	0.50	-0.30103	161
0.74	0.13087	150	0.74	0.13087	152
0.99	0.00438	143	0.99	0.00438	144
1.96	0.29226	125	1.96	0.29226	126
2.91	0.46389	115	2.91	0.46389	116
3.85	0.5855	108	3.85	0.5855	109
4.76	0.6776	102	4.76	0.6776	103
5.66	0.7528	97	5.66	0.7528	99
6.54	0.8156	94	6.54	0.8156	95
7.41	0.8698	90	7.41	0.8698	92
8.26	0.91698	87	8.26	0.91698	89
9.09	0.9586	85	9.09	0.9586	86

r =	0.9998	r =	0.9999
Pendiente (b):	-59.984	Pendiente (b):	-59.833
Intercepto (a)	142.55	Intercepto (a)	143.79
Sr	2.09	Sr	1.98

Tabla 8.3b Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración por los analistas 1 y 2 en día segundo día de Trabajo para la determinación de la Reproducibilidad del Método.

Analista 1			Analista 2		
C	Logaritmo de C	Potencial (mV)	C	Logaritmo de C	Potencial (mV)
0		234	0		236
0.25	-0.60201	176	0.25	-0.60205999	179
0.50	-0.30103	160	0.50	-0.30102999	162
0.74	0.13087	150	0.74	0.13087	152
0.99	0.00438	143	0.99	0.00438	144
1.96	0.29226	125	1.96	0.29226	126
2.91	0.46389	115	2.91	0.46389	116
3.85	0.5855	108	3.85	0.5855	109
4.76	0.6776	103	4.76	0.6776	103
5.66	0.7528	98	5.66	0.7528	99
6.54	0.8156	94	6.54	0.8156	95
7.41	0.8698	91	7.41	0.8698	92
8.26	0.91698	88	8.26	0.91698	89
9.09	0.9586	85	9.09	0.9586	86

r =	0.9996	r =	0.9999
Pendiente (b):	-58.861	Pendiente (b):	-59.738
Intercepto (a)	142.07	Intercepto (a)	143.76
Sr	0.41	Sr	1.898

Tabla 8.3c Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de Calibración por los Analistas 1 y 2 en tercer día de trabajo para la Determinación de la reproducibilidad del Método

C	Logaritmo de C	Potencial (mV)	C	Logaritmo de C	Potencial (mV)
0			0		236
0.25	-0.60205999	179	0.25	-0.60205999	181
0.50	-0.30102999	162	0.50	-0.30102999	163
0.74	0.13087	152	0.74	0.13087	152
0.99	0.00438	145	0.99	0.00438	145
1.96	0.29226	127	1.96	0.29226	126
2.91	0.46389	116	2.91	0.46389	116
3.85	0.5855	109	3.85	0.5855	109
4.76	0.6776	103	4.76	0.6776	103
5.66	0.7528	99	5.66	0.7528	99
6.54	0.8156	95	6.54	0.8156	95
7.41	0.8698	92	7.41	0.8698	92
8.26	0.91698	89	8.26	0.91698	89
9.09	0.9586	86	9.09	0.9586	86

r =	0.9999	r =	0.9999
Pendiente (b):	-59.902	Pendiente (b):	-59.965
Intercepto (a)	143.98	Intercepto (a)	144.08
Sr	2.03	Sr	2.08

Con los datos obtenidos en cada curva de calibración realizada por cada analista se puede determinar si existe diferencia significativa entre ambos. Utilizando siempre el análisis de varianza a las curvas elaboradas.

En la siguiente tabla se presentan los resultados estadísticos de las comparaciones. En los resultados se evidencia que no existe diferencia significativa determinando así la reproducibilidad del método

Tabla 8.3d Resultados obtenidos del análisis de varianza de las curvas de calibración elaboradas por los analistas 1 y 2 en la determinación de la reproducibilidad del método

Curva	Desviación (Sr.)	Datos (n)	F _{Exp}	F _{Tab}	Conclusión
1,1	2.09	13	1.05	6.39	reproducible
2,1	1.98	13			
1,2	0.41	13	4.83	6.39	reproducible
2,2	1.898	13			
1,3	2.03	13	1.03	6.39	reproducible
2,3	2.08	13			

8.4 Límite de detección y límite de cuantificación

Se determinaron realizando 13 lecturas de un blanco, el cual estaba compuesto por 10 mL de solución amortiguadora (TISAB) más 10 mL de agua destilada. En la tabla 7.8 se presentan los resultados obtenidos

Tabla 7.7.5 Resultados obtenidos en la determinación del límite de detección y de cuantificación del método.

Número	mV
1	235
2	237
3	234
4	233
5	235
6	237
7	234
8	236
9	237
10	236
11	235
12	234
13	235

$$S_{BL} = 1.3 \quad LD = 0.067 \quad LQ = 0.22$$

Como se detalló en la sección 3.5.5 en el concepto teórico el límite de detección se calcula mediante la expresión $LD = 3S_{BL}/b$

Donde S_{BL} es la desviación estándar de las mediciones obtenidas con el blanco y b es la pendiente de la curva de calibrado. Se divide entre el valor de la pendiente para tener expresado el límite de detección en términos de concentración.

El límite de cuantificación se ha determinado mediante:

$$LQ = 10S_{BL}/b$$

8.5 Exactitud del método

Para la determinación de este parámetro analítico, se utilizaron 10 muestras de agua de chorro a las cuales se les adicionó una concentración conocida de la solución de fluoruro. (0.25mg/L). Los resultados obtenidos en el análisis de las muestras fortificadas con fluoruro se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 8.5 Resultados obtenidos en la determinación de la Exactitud del método.

muestra	mV Mx. de chorro	mV Mx .fortificada	C(mg/L)Mx. de chorro	C(mg/L)Mx. fortificada	% recobro	% de error
1	185	165	0.207	0.446	95.6	4.4
2	187	166	0.191	0.429	95.2	4.8
3	186	166	0.199	0.429	92.0	8.0
4	187	166	0.191	0.429	95.2	4.8
5	187	165	0.191	0.446	102.0	2.0
6	185	166	0.207	0.429	88.8	11.2
7	187	166	0.191	0.429	95.2	4.8
8	186	166	0.199	0.429	92.0	8.0
9	186	166	0.199	0.429	92	8
10	187	166	0.191	0.429	95.2	4.8

Las concentraciones se han obtenido sustituyendo los valores de voltaje en la ecuación de la curva de calibración. Los porcentajes de recobro se han obtenido utilizando la ecuación (10), y el porcentaje de error utilizando la ecuación (11).

8.6 Cuantificación de las muestras

La cuantificación de fluoruro en las muestras de agua se realizó siguiendo los procedimientos descritos anteriormente. Cada muestra se analizó por duplicado tomando como dato real el promedio obtenido entre ambas.

Las concentraciones de fluoruro se calcularon sustituyendo los valores del potencial medidos en el potenciómetro, en la ecuación de la curva de calibración:

$$C_f = mV - a/b$$

Donde mV es el voltaje medido con el instrumento, a es el intercepto de la curva de calibración

b es la pendiente.

La concentración es reportada como mg/L de ión fluoruro.

En la tabla 7.10 se presentan los resultados obtenidos en la determinación de fluoruro en diferentes muestras de agua potable provenientes de diferentes zonas de los departamentos de Santa Ana y Chalatenango.

Tabla 8.6 Resultados obtenidos en la determinación de fluoruro en diferentes muestras de agua.

Dirección	Fuente	pH	Conductividad us/cm	mV	Concentración mg/L
Cantón Las Flores. Chalchuapa. Santa Ana	Nacimiento	6.20	300	187	0.19
Cantón Zacamil. Chalchuapa. Santa Ana	Pozo	6.57	320	164	0.46
Parque Central Chalchuapa. Santa Ana	Pozo	6.70	260	188	0.18
Turicentro El Trapiche Chalchuapa. Santa Ana	Nacimiento	6.85	260	189	0.18
Cantón Las Cruces Chalchuapa Santa Ana	Pozo	6.70	290	167	0.41
Cantón Buenos Aires Chalchuapa Santa Ana	Pozo	6.92	310	170	0.37
Barrio El Centro San Sebastián Salitrillo Santa Ana	Pozo	6.96	395	180	0.25
Calle Principal San Sebastián Salitrillo Santa Ana	Pozo	7.03	393	187	0.19
Alcaldía Municipal San Sebastián Salitrillo Santa Ana	Pozo	7.08	394	186	0.20
Parque de Sebastián Salitrillo Santa Ana	Pozo	6.86	400	188	0.18
Barrio el Centro El Porvenir Dos Ríos, Santa Ana	Pozo	6.93	198	189	0.18
Parque Central El Porvenir Dos Ríos, Santa Ana	Pozo	6.86	1945	188	0.18
Calle Principal casa # 4 El Porvenir Dos Ríos, Santa Ana	pozo	6.90	203	192	0.16

Continuación Tabla 8.6

Dirección	Fuente	pH	Conductividad unidades	mV	Concentración mg/L
Alcaldía Municipal El porvenir Dos Ríos, Santa Ana	Pozo	6.95	201	191	0.16
Facultad Multidisciplinaria de Occidente, Santa Ana	Pozo	6.77	300	188	0.18
Mercado Central Santa Ana	pozo	6.90	310	189	0.18
ANDA Plantel San Miguelito Santa Ana	pozo	7.02	320	187	0.19
Colonia el IVU Santa Ana	pozo	7.12	280	189	0.18
Colonia río zarco Santa Ana	pozo	6.94	190	188	0.18
Colonia Amatepec Santa Ana	pozo	7.02	370	189	0.18
Cantón el guineo. El Congo Santa Ana	Lago	7.76	1754	170	0.37
Cantón planes de la laguna. El Congo Santa Ana	Lago	8.74	1691	164	0.46
Puente el congo Santa Ana	Lago	7.95	1735	170	0.37
Cantón san José las flores. El congo Santa Ana	Lago	7.90	1110	164	0.46
Calle entrada a Metapán Santa Ana	Lago	6.80	340	189	0.18
Alcaldía municipal de Metapán Santa Ana	Pozo	6.77	375	192	0.16
Parque principal de Metapán Santa Ana	Pozo	6.85	380	187	0.19

Continuación Tabla 8.6

Dirección	Fuente	pH	Conductividad unidades	mV	Concentración mg/L
Cantón el salitre. Tejutla Chalatenango	nacimiento	6.92	1900	125	2.07
Cantón El Salitre. Tejutla Chalatenango	Pozo	9.20	340	177	0.28
Entrada principal a Tejutla Chalatenango	Pozo	6.92	250	179	0.26
Calle Principal de Tejutla Chalatenango	Pozo	6.91	179	168	0.40
Parque central. Tejutla Chalatenango	Pozo	6.80	240	190	0.16

Conclusiones

En cuanto a la validación de la metodología se puede concluir con lo siguiente:

- ✓ De los ensayos realizados se concluye que el método descrito es adecuado para cuantificar el ión fluoruro presenta en agua.
- ✓ Con las correcciones pertinentes se confirma la linealidad del sistema en el intervalo de concentraciones estudiadas.
- ✓ Los coeficientes de correlación de la regresión lineales encontraron arriba de 0.999 por lo que se determina q con las correcciones realizadas a la curva logaritmica la ecuación presenta un carácter lineal en el rango de trabajo estudiado
- ✓ Las F experimental de Fhiser resultaron menores que las tabuladas aceptándose que no hay diferencia significativa entre analistas en la precisión para este parámetro.
- ✓ La recuperación promedio de los datos se encuentra por 94.3 por lo que cumple con el criterio de aceptación para este tipo de análisis (80-120%).
- ✓ La mayoría de muestras analizadas poseen concentraciones de fluoruro que oscilan entre 0.10 y 0.25 mg/L, valores que están debajo de 1.50 mg/L, establecido por la Norma Salvadoreña para agua de consumo humano.

Sobre los resultados obtenidos en la cuantificación de las muestras

- ✓ En la mayoría de los lugares que se encontraron concentraciones apreciables en el contenido de fluoruro, el pH y la conductividad también presentaron valores altos por lo que se concluye que la conductividad y el pH tiene una relación directa con la concentración del analito debido a los iones presentes.
- ✓ En la mayoría de lugares no se evidencio alteraciones en la dentadura de las personas esto se llevó a cabo a través de de una observación visual.

- ✓ La mayoría de lugares donde se encontraron valores apreciables de fluoruro corresponden a regiones montañosas por lo que el contenido puede estar relacionado con desintegración de algunas rocas que lo contienen.

Recomendaciones

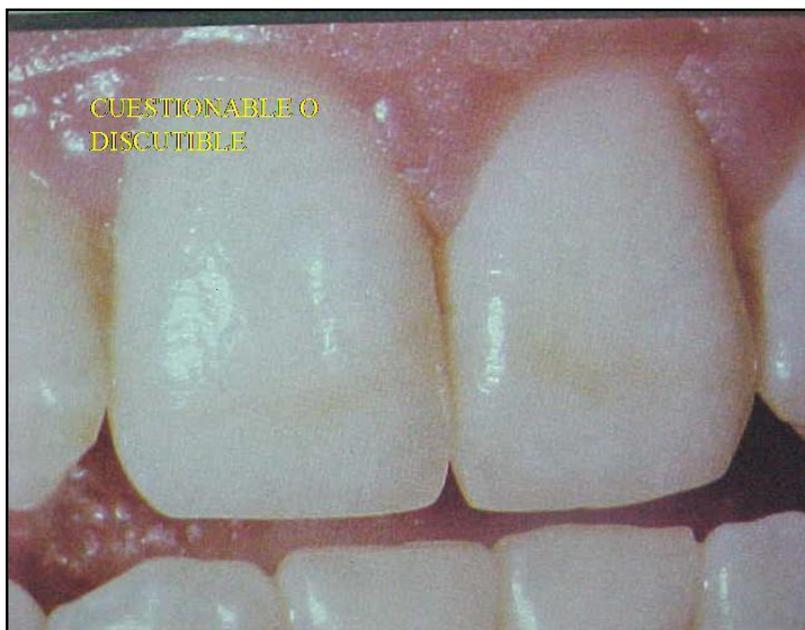
- ✓ Es necesario realizar una investigación de manera minuciosa a nivel nacional, con el fin de determinar de manera más general todas las regiones de El salvador que cuentan con concentraciones arriba de lo recomendado; así como, en los que las concentraciones son mínimas o despreciables.
- ✓ En las regiones en donde las concentraciones son mínimas, así, como en donde las concentraciones son altas debe de realizarse una investigación para determinar las influencias en la salud de las personas en ambos casos.
- ✓ En El salvador debería de establecerse un sistema de fluorización para solventar la ausencia de tan necesario mineral y de removerlo en aquellas regiones donde su concentración se vuelve un problema.
- ✓ Es necesario la implementación de un proyecto a nivel nacional para monitorear la salud de las personas afectadas por ingerir el vital líquido por ausencia ó

Bibliografía

- 1- Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF), 20th Edition.
- 2- Douglas A. Skoog, F. James Holler y Timothy A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental quinta edición 2001
- 3- Eurachen 1992. La idoneidad de los métodos analíticos, autor traductor Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Medio Ambiente OPS/CEPIS.
- 4- American Society for Testing and Materials. Potenciometric determination of fluoride in aqueous samples with ion – selective electrode. (documento web 1996. www.astm.org/commit/subcommit/e0102.htm) 25 de julio de 2002.
- 5- Ministerio de Salud y Asistencia Social; Organización Panamericana de la Salud; Administración Nacional de Acueductos y Alcantarillados. 2001 Estudios de Concentración de Fluor en Fuentes de Agua de Consumo Humano en el Salvador, Autor, El Salvador.
- 6- Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria, Organización Panamericana de la Salud; Organización Mundial de la Salud. Normas internacionales para la calidad de agua bebida (documento Web), 1998. <http://www.cepis.ops.oms.org/> 4 de agosto del 2002
- 7- G-CGQ-02 Guía para los laboratorios que realizan validaciones de métodos de análisis químicos, ENAC, Madrid; 1996
- 8- Maskew, G., Geger, J., Water Purification and Wastewater Treatment and Disposal, Washington, 1982.
- 9- Harmonised guidelines for the in-house validation of methods of analysis, protocol Created under co-operation of ISO, IUPAC and AOAC International, Maryland, USA 1996
- 10- IUPAC Compendium of Definitions and Terminology, 1997
- 11- Jenkins, D, Química del agua, manual de laboratorio, Editorial Limusa, México, 1997.
- 12- Estequiometría para química analítica segunda edición JC Miller y JN Miller 1993
- 13- <http://es.wikipedia.org/wiki/Fluoruro>

Anexos

Clasificación de la fluorosis dental







Representación de fluorosis dental avanzada



La ingesta frecuente de flúor en forma de fluoruro
Provoca deterioro extremo en el esmalte dental



La imagen evidencia la presencia de manchas amarillas
producto de una fluorosis dental en vía de desarrollo



Fluorosis dental progresiva afectando desde
El extremo inferior el esmalte dental



Si no se toman medidas necesarias el daño leve pasa a
convertirse en severo afectando toda la dentadura



Hasta la destrucción parcial o total que si no se trata llega a dar paso a una fluorosis esquelética dañando los demás órganos del cuerpo

