

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
1950-82**

**ALIMENTOS.
DETERMINACION DE FLUOR.**



TRAMITE

COMITE: CT10 ALIMENTOS

PRESIDENTE: Dr. HORACIO ROSALES

SECRETARIA: Ing. MILAGROS DIAZ

SUBCOMITE: CT10/SC2 ADITIVOS Y CONTAMINANTES

COORDINADORA: Lic. OMAIRA GUAITA

PARTICIPANTES

ENTIDAD

REPRESENTANTES

MINISTERIO DE SANIDAD Y ASISTENCIA

Horacio Rosales

SOCIAL

Ofelia Herrera

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

Fernando Asuaje

FACULTAD DE FARMACIA

Diego Piña

FACULTAD DE CIENCIAS VETERINARIAS

José Aponte Urquiola

FACULTAD DE AGRONOMIA

José Ramón Cegarra B.

FACULTAD DE CIENCIAS

Gonzalo Luna

I.V.S.S. DIVISION MEDICINA
DEL TRABAJO

Berenice Chandler de García

ESPECIALIDADES ALIMENTICIAS S.A
(ESPALSA)

Scarlett de Navarro
Elvira Bukowski
Peter Robl

INSTITUTO NACIONAL DE HIGIENE

Haydeé Rosas
Gladys Villalba de Anderson
Milaños Polanco

CENTRO DE INVESTIGACIONES
FARMACEUTICAS Y ALIMENTARIAS (CEIFA)

Nelly Salas

MINISTERIO DE FOMENTO
SUPERINTENDENCIA DE PROTECCION AL
CONSUMIDOR

Eddy Luz Simancas p.

UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR
PROCAFE DE VENEZUELA
INDUSTRIA LACTEA VENEZOLANA
(INDULAC)
INSTITUTO NACIONAL DE NUTRICION

TRAMITE

José Luis Vidaurreta

José Manuel García

Laura Morillo

María Cristina Polanco

José Félix Chávez

DISCUSION PUBLICA:

FECHA DE ENVIO: 19-07-83

DURACION: 45 Días

FECHA DE APROBACION POR EL COMITE: 19-10-82

FECHA DE APROBACION POR COVENIN: 07-12-82

Horacio Rosales
Ofelia Herrera
Fernando Asuaje
Diego Pina
José Aponte Urdulola
José Ramón Caparra S.
Gonzalo Luna
Berenice Chandler de García
Scalet de Navarro
Elyse Bukowski
Peter Rohl
Haydée Rosas
Clayde Williams de Anderson
Milagros Polanco
Willy Salas
Idy Luz Simancas

MINISTERIO DE SALUD Y ASISTENCIA SOCIAL
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE FARMACIA
FACULTAD DE CIENCIAS VETERINARIAS
FACULTAD DE AGRONOMIA
FACULTAD DE CIENCIAS
I.V.S. DIVISION MEDICINA DEL TRABAJO
ESPECIALIDADES ALIMENTARIAS S.A. (ESPAÑA)
INSTITUTO NACIONAL DE HIGIENE
CENTRO DE INVESTIGACIONES FARMACÉUTICAS Y ALIMENTARIAS (CEIFA)
MINISTERIO DE FOMENTO SUPERINTENDENCIA DE PROTECCION AL CONSUMIDOR

NORMA VENEZOLANA

COVENIN

ALIMENTOS

1950-82

DETERMINACION DE FLUOR

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

Esta norma es completa.

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION

Esta norma establece el método de ensayo para determinar la concentración de flúor en materias primas, aguas y alimentos.

3 RESUMEN DEL ENSAYO

Si es necesario, se incinera la muestra y se disuelve la ceniza, se ajusta el pH con solución reguladora con el fin de eliminar interferencias y se determina la concentración de flúor mediante electrodos específicos para ión fluoruro.

4 EQUIPO DE ENSAYO

4.1 POTENCIOMETRO, con escala de sensibilidad a 1 MV preferiblemente con lectura digital.

4.2 AGITADOR MAGNETICO, recubierto de teflón.

4.3 ELECTRODO DE REFERENCIA CALOMEL, saturado con cloruro de potasio (Ver anexo A).

4.4 ELECTRODO ESPECIFICO, de ión fluoruro (Ver anexo A).

4.4.1 El electrodo debe mantenerse con su elemento sensitivo sumergido en agua destilada si va a ser usado por cortos períodos de tiempo, secarse con papel suave y guardarse seco si no va a ser usado durante un tiempo largo. En todos los casos el electrodo se debe enjuagar bien con agua destilada después de usarse.

4.4.2 Se deben evitar choques térmicos al electrodo y preferiblemente debe usarse en un cuarto a temperatura ambiente.

- 4.4.3 El elemento sensitivo no debe ser tocado con las manos para evitar contaminación con grasa.
- 4.4.4 Si el elemento sensitivo está sucio (evidenciado por una respuesta lenta y perdida de la sensibilidad), la inclinación del electrodo es demasiado baja (Ver 7.4), debe limpiarse suavemente con una pasta de hidróxido de aluminio en agua (5.6) usando papel suave, luego se enjuaga bien con agua destilada.
- 4.5 VASOS DE PRECIPITADOS, de 25 ml.
- 4.6 PIPETAS, de 2,10 y 20 ml
- 4.7 MATRACES AFORADOS, de 50, 100, 200, 500 y 1000 ml.
- 4.8 MICROPIPETAS, de 20,50 y 200 ~~ml~~ l.
- 4.9 PAPEL SEMILOGARITMICO O equivalente.
- 4.10 FRASCOS DE POLIETILENO, de 200 y 1000 ml.
- 4.11 BALANZA ANALITICA, con apreciación de 0,001 g.
- 4.12 ESTUFA CON REGULADOR DE TEMPERATURA
- 4.13 CAPSULAS DE PLATINO O CUARZO
- 4.14 MUFLA
- 4.15 BAÑO - MARIA

5 REACTIVOS

- 5.1 OXIDO DE CALCIO (CaO), para análisis.
- 5.2 ACIDO PERCLORICO, (HClO₄) aproximadamente al 70 % (aprox d = 1,67 g/ml).
- 5.3 ACIDO CLORHIDRICO, (HCl) min 37 % (aprox d = 1,19 g/ml).
- 5.3.1 Solución de ácido clorhídrico (aprox 2 N)
- Se diluyen 80 ml de ácido clorhídrico (5.3) en 500 ml de agua destilada.

5.3.2 Solución de ácido clorhídrico (aprox 6 N)

Se diluyen 240 ml de ácido clorhídrico (5.3) en 500 ml de agua destilada.

5.4 ACIDO NITRICO (HNO_3 $d = 1,40$ g/ml), para análisis.

5.4.1 Solución de ácido nítrico (1:1).

5.5 CITRATO TRISODICO DIHIDRATADO, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), para análisis.

5.5.1 Solución reguladora

Se disuelven 236 g de citrato trisódico dihidratado (5.5) en 500 ml de agua destilada, se adicionan 28 ml de ácido perclórico (5.2) y se diluye a 1000 ml con agua destilada, se ajusta el pH de esta solución a $5,5 \pm 0,2$ usando ácido perclórico o solución de hidróxido de sodio de normalidad adecuada.

5.6 HIDROXIDO DE ALUMINIO $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, para análisis.

5.7 FLUORURO DE SODIO (NaF), para análisis.

5.7.1 Solución patrón de Flúor ($200 \mu\text{g}/\text{ml}$)

Se pesan exactamente 0,442 g de Fluoruro de sodio con más o menos 0,001 g de exactitud, previamente desecado por varias horas a 120°C , se disuelve en agua destilada en un matraz aforado de 1000 ml y se lleva a volumen.

5.7.1.1 Soluciones de trabajo.

En matraces aforados de 200 ml de capacidad, se colocan 0,2; 3 y 20 ml de la solución patrón (5.7.1) y se llevan a volumen con agua destilada. Estas soluciones contienen 0,2; 3 y $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ de flúor, respectivamente.

NOTA: Se transfieren todas estas soluciones (patrón y de trabajo) inmediatamente después de preparadas a frascos de polietileno que han sido previamente tratados durante una noche con solución de ácido nítrico (5.4.1), enjuagados con agua destilada y secados.

6 CONDICIONES DEL ENSAYO

6.1 El material de vidrio adsorbe iones fluoruro y debido a esto se producen pérdidas por adsorción especialmente a bajas concentraciones de Flúor, por lo tanto no debe utilizarse material de vidrio para la determinación y almacenamiento de las soluciones.

7 PROCEDIMIENTO

7.1. PREPARACION DE LA MUESTRA

7.1.1 Muestras que requieren incineración

7.1.1.1 Se pesan 5,00 g de la muestra (previamente homogeneizada) con una aproximación de 0,01 g en una cápsula de platino o de cuarzo. Se añade 1,0 g de óxido de calcio, se mezcla bien con una varilla de vidrio y se seca la mezcla a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

NOTA: Para muestras húmedas se lava la varilla de vidrio con un poco de agua después de mezclar.

7.1.1.2 Se comienza a incinerar lentamente a llama baja, luego se continúa en una mufla a 550°C siguiendo el proceso usual para incinerar.

7.1.1.3 Se humedecen las cenizas frías con un poco de agua destilada, se añaden 7 ml de solución de ácido clorhídrico (5.3.2) y si no se disuelven totalmente en frío, se calientan en un baño-maría hirviendo pero no por más de 5 minutos, para evitar pérdidas de fluoruro de hidrógeno. Se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml, se enfría a 20°C y se diluye a volumen.

7.1.2 Muestras que no requieren incineración

7.1.2.1 Se disuelve 1,0 g de la muestra en 40 ml de agua destilada. Si es necesario se añade un poco de solución de ácido clorhídrico (5.3.1) para disolver la muestra y se diluye a 50 ml con agua destilada.

NOTA: Para aguas y bebidas, no es necesario un pre-tratamiento.

7.2 CALIBRACION

7.2.1 Se conecta el electrodo específico de ión fluoruro y el electrodo de referencia al potenciómetro y se coloca el interruptor en MV

7.2.2 Se añaden 10 ml de agua destilada en un vaso de precipitados de 25 ml y 10 ml de solución reguladora (5.5.1), luego se introduce un pequeño agitador recubierto de teflón en la solución y se agita por 1 minuto. Cuando la lectura esté fija (estable a 1 MV por 1-2 minutos) se coloca en cero, se sacan los electrodos de la solución, se enjuaga con agua destilada y se elimina el exceso de agua con papel adecuado.

7.2.3 Se repite esta operación para las 3 soluciones de trabajo y la solución patrón, comenzando con la mas diluída sin llevar de nuevo a cero, leyendo cerca a 1 MV cuando la lectura es estable por 1-2 minutos (en general, después de 10-15 minutos para la solución mas diluída, mas rápido para la solución mas concentrada).

NOTA: No es necesario repetir la calibración en cada determinación, ésta se hará una vez cada dos semanas.

7.3 CURVA DE CALIBRACION

7.3.1 En un papel semilogarítmico se coloca el eje de las (x) en la escala logarítmica colocando 4 potencias de 10. El eje (y) se coloca en la escala lineal.

7.3.2 Se representa gráficamente la concentración de las soluciones de trabajo (5.7.1.1) en el eje (x) contra la lectura en MV en el eje (y).

NOTA: Generalmente todas las lecturas en MV serán negativas, así que el signo puede ser ignorado para los propósitos de calibración. Se obtendrá una línea recta.

7.4 INCLINACION DEL ELECTRODO

7.4.1 A partir de la curva de calibración, se determinan los cambios en MV (Z), cambiando la concentración en 10 campos (por ejemplo de 2 a 20 ppm de Flúor).

Teóricamente, este valor será de 59,2 MV; en la práctica generalmente es algo menor.

7.4.2 Si (Z) está por debajo de 50 MV, el elemento sensitivo debe ser limpiado (Ver punto 4.4) o aún reemplazado.

7.4.3 Se calcula la constante K, mediante la siguiente expresión:

$$K = \frac{59,2}{Z}$$

7.5 DETERMINACION

7.5.1 Se añaden 10 ml de la solución de muestra (cenizas disueltas, sales disueltas, aguas, bebidas, etc) y 10 ml de solución reguladora (5.5.1) en un vaso de precipitados de 25 ml y se continúa como en 7.3. Se toma la lectura cerca a 1 MV cuando esté estable.

NOTA: Es indiferente colocar el cero en la escala MV.

7.5.2 Se añaden 20 μ l de solución de Flúor (5.7.1), se agita por 1 minuto y se toma la lectura cuando esté estable.

7.5.3 Se determina la diferencia en MV entre las dos lecturas obtenidas en 7.5.1. Se corrige esta figura para la inclinación del electrodo multiplicando por K (Ver 7.4) y se determina el valor A de la tabla N° 1.

7.5.4 Estas figuras son el producto del factor de dilución respectivo y un factor, el cual se toma de la relación del volumen inicial de la solución y del volumen y concentración de la solución tomada (0,4 para 20 μ l y 1 para 50 μ l).

TABLA Nº 1 Diferencia corregida en MV y concentración de la
solución en $\mu\text{g/ml. (A)}$

Diferencia Corregida	A	Diferencia Corregida	A
MV		MV	
10	2,10	31	0,43
11	1,87	32	0,40
12	1,68	33	0,38
13	1,51	34	0,36
14	1,38	35	0,34
15	1,24	36	0,33
16	1,16	37	0,31
17	1,07	38	0,28
18	0,99	39	0,28
19	0,92	40	0,27
20	0,85	42	0,24
21	0,79	44	0,22
22	0,74	46	0,20
23	0,69	48	0,18
24	0,65	50	0,17
25	0,61	52	0,15
26	0,53	54	0,16
27	0,54	56	0,13
28	0,51	58	0,12
29	0,48	60	0,11
30	0,45	62	0,10

8 EXPRESION DE RESULTADOS

8.1 El contenido de flúor en la muestra, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\mu\text{g/ml Flúor} = F \cdot A$$

Donde:

A = Valor obtenido según la tabla 1

F = Factor correspondiente a cada tipo de alimento:

Cenizas de alimentos: 4

Sales: 20

Té: 200

8.2 Los resultados se expresan en g/ml con 2 cifras significativas o al punto mas cercano a 5 g/ml si las 3 lecturas son mayores de 100 $\mu\text{g/ml}$.

8.3 La diferencia entre dos determinaciones hechas inmediatamente una después de la otra, por el mismo analista en la misma muestra sólida no excederá de 10 % de su valor medio, para un rango de 10 - 200 $\mu\text{g/ml}$.

8.4 Un ejemplo de cálculo puede observarse en el anexo B.

9 INFORME

El informe del ensayo deberá contener como mínimo la siguiente información:

- 9.1 Ensayo realizado según la Norma COVENIN Nº 1950.
- 9.2 Fecha en la cual se realizó el ensayo.
- 9.3 Identificación de la muestra.
- 9.4 Resultados del ensayo.

9.5 Observaciones.

9.6 Realizado por:

BIBLIOGRAFIA

A.O.A.C Association Official Analytical chemists. Journal Julio
1981 vol 64 Nº 4 pág. 1.021.

Electrodo de referencia Calomel saturado con cloruro de potasio
Metrohm EA 414 o equivalente.

Electrodo específico de ión fluoruro, Metrohm EA 306-F, orion
94-09 A o equivalente.

2.8. Observaciones.
2.8. Realizado por:

BIBLIOGRAFIA

A N E X O -A-

A.O.A.C. Association Official Analytical Chemists, Journal Julio
1981 vol 54 No 4 pag. 1.021

- Electrodo de referencia Calomel saturado con cloruro de potasio Methrom EA 414 o equivalente.

- Electrodo específico de ión fluoruro, Methrom EA 306-F, orion 94-09 A o equivalente.

A N E X O -B-EJEMPLO NUMERICO DE LA DETERMINACION DE
FLUOR EN ALIMENTOS

- Curva de calibración:	Soluciones patrón	Lectura
	y de trabajo	(mv)
	($\mu\text{g/ml}$)	
	0,2	- 50
	2	- 103
	20	- 157
	200	- 211

- Inclinación del electrodo:

$$\text{Factor de corrección: } K = \frac{59,2}{54,0} = 1,10$$

- Las lecturas obtenidas para una sal (1 g diluída a 50 ml)
- Antes de la adición de 20 μl de la solución de Flúor de 200 $\mu\text{g/ml}$: -44 mv
- Después de la adición de 20 μl de la solución de Flúor de 200 $\mu\text{g/ml}$: - 65 mv
- Diferencia: 65 - 44 = 21 mv
- Diferencia corregida: 21 x 1,10 = 23,1 mv
- A (de la tabla: 0,69)
- $\mu\text{g/ml}$ de Fluoruro en la sal original = 0,69 x 20 = 13,8 $\mu\text{g/ml}$
= 14 $\mu\text{g/ml}$ con 2 cifras significativas.

COVENIN
1950-82

CATEGORIA
C

**COMISION VENEZOLANA
DE NORMAS INDUSTRIALES MINISTERIO DE FOMENTO**
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575. 41. 11 Fax: 574. 13. 12
CARACAS

publicación de:



CDU 641:543.257:546.16

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.
