

Validación de técnica potenciométrica para determinación de potasio en alimentos Validation of potentiometric technique for potassium determination in food samples

J. Romero-Palma ^{a,*}, R. Muñoz-Ramírez ^{a*}, E. Rangel-Vargas ^a

^a Área Académica de Química, Ciudad del Conocimiento, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, Colonia Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Resumen

En el presente trabajo se emplea una estrategia potenciométrica para la determinación de potasio en muestras alimenticias procesadas. El uso de un electrodo selectivo a iones potasio empleado, permite obtener linealidad en el intervalo de $\log [K^+]$ de -4.0 a -1.0 y una respuesta nernstiana de 54.9 mV pK^{-1} . La metodología fue comparada con absorción atómica y se encuentra que existe un mayor intervalo lineal de trabajo, y mejor límite de detección cuando se emplea potenciometría. Ambas metodologías fueron empleadas para la determinación de potasio en muestras alimenticias: 3 bebidas gasificadas y 2 salsas en la que no se encontró diferencia significativa entre los valores obtenidos de concentración de potasio entre las metodologías. Los parámetros analíticos de las metodologías permiten su uso para la determinación de potasio en diferentes matrices alimenticias con un pretratamiento simple.

Palabras Clave: Potasio, potenciometría, análisis de alimentos.

Abstract

In the present work, a potentiometric technique is used for potassium determination in processed food samples. The use of an ion selective electrode achieves a linearity in the range of $\log [K^+]$ from -4.0 to -1.0 and a nernstian behavior of 54.9 mV pK^{-1} . The proposed methodology was compared to atomic absorption and it was founded that a higher interval range and lower detection limit is obtained when potentiometry is applied. Both methodologies were used for potassium determination in food samples: 3 carbonated beverages and 2 sauces, no significant difference was found between the data obtained between the methodologies. Analytical parameters of the potentiometric methodology permit its use for potassium determination in all analyzed food matrices with a simple pretreatment.

Keywords: Potassium, potentiometry, food analysis.

1. Introducción

El uso de cloruro de sodio o sal común (NaCl) en productos alimenticios industrializados es común en México, debido a que mejora las propiedades sensoriales de los productos (principalmente sabor) además de ser un aditivo económico (Vargas-Meza et al., 2019). Sin embargo, el consumo excesivo de sal está asociado con un aumento en la presión arterial lo que incrementa el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares, por lo que la organización mundial de la salud recomienda un consumo máximo de 5000 mg de sal al día, lo cual es equivalente a 2000 mg de sodio (Carrillo-Larco et al., 2020). En años recientes la Secretaría de Salud y la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios han implementado un sistema de sellos

para advertir al consumidor el exceso de sodio en los productos procesados, la cual se estipula en la NOM-051-SCFI/SSA1-2010 que se debe colocar la leyenda “Exceso Sodio” a los productos que contengan ≥ 1 mg de sodio por kcal de producto, así también los productos que presenten ≥ 300 mg de sodio por 100 g o 100 mL de producto y las bebidas sin calorías que presenten > 45 mg sodio por cada 100 mL.

Con la finalidad de reducir la cantidad de sodio en sus productos, las compañías alimenticias han optado por sustituir diferentes componentes en sus alimentos, principalmente las sales de sodio por sales de potasio tal es el caso de citrato de potasio, cloruro de potasio, benzoato de potasio, etc. Asimismo, la Organización Mundial de la Salud recomienda un consumo de potasio de 3510 mg al día, por lo

*Autor para la correspondencia: Raybel_munoz@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ro287525@uaeh.edu.mx (Jazmín Romero-Palma), raybel_munoz@uaeh.edu.mx (Raybel Muñoz-Ramírez), esmeralda_rangel10403@uaeh.edu.mx (Esmeralda Rangel-Vargas).

que la determinación de la concentración de potasio en alimento está adquiriendo relevancia (Harlt et al., 2013).

De manera convencional la determinación de potasio se realiza mediante espectroscopía de absorción atómica sin embargo presenta desventajas como los altos costos en el equipo y análisis, además del uso de agentes corrosivos en la preparación de las muestras. La Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA) recomienda el uso de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, sin embargo, la preparación de la muestra se basa en una digestión de la muestra debido a la gran cantidad de materia orgánica presente en la matriz analítica, ya sea por vía húmeda por microondas empleando como agentes oxidantes HNO_3 y H_2O_2 o vía seca empleando muflas a altas temperaturas ($\geq 600^\circ\text{C}$) y largos periodos de tiempo (Mindak et al, 2010).

La potenciometría se basa en el uso de dos electrodos en una celda electroquímica, para medir la diferencia de potencial eléctrico, la cual se emplea como señal analítica y se relaciona con la actividad del analito (Gil et al., 2019). La detección potenciométrica empleando electrodos selectivos de iones ha tenido una amplia aplicación en el área del análisis de alimentos en la que destaca su uso para determinar el potencial de H^+ o pH de las muestras, aunado a esto se han desarrollado diferentes metodologías potenciométricas para el análisis de iones Na^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^- , NO_2^- , en este tipo de matrices analíticas (Wardak et al., 2016). El uso de electrodos selectivos a iones se debe principalmente a las ventajas que presenta como su selectividad, amplio intervalo lineal y bajo costo comparado con absorción y emisión atómica (Haputhanthri et al., 2021). En el presente trabajo se propone realizar la determinación potenciométrica de potasio en alimentos empleando un electrodo selectivo de iones potasio.

2. Parte experimental

2.1. Reactivos e instrumentos

Las soluciones y muestras se prepararon en agua con resistividad no menor a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, obtenida de un sistema Milli-Q (Millipore). Las muestras alimenticias (bebidas gasificadas y salsas) fueron adquiridas en supermercados en la Ciudad de Pachuca Hidalgo, México. KCl y HNO_3 fueron adquiridos de J. T. Baker (Xalostoc, Edo. México, México). Los análisis potenciométricos se llevaron a cabo con un electrodo combinado selectivo de iones de potasio modelo HI4114 (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, Estados Unidos) y un potenciómetro modelo pH120 (Conductronic, Puebla de Zaragoza, México). El análisis por absorción atómica se lleva a cabo en un equipo Varian SpectrAA-880.

2.2. Análisis de muestras

2.2.1 Determinación potenciométrica

Se analizó el contenido de potasio en 3 bebidas comerciales gasificadas empleando un electrodo selectivo. La preparación de la muestra consiste en medir 50 mL de bebida en un vaso de precipitados, posteriormente se coloca por 10 minutos en un ultrasonido para eliminar el CO_2 presente

posteriormente el líquido se trasvasa a tubos de polipropileno de 50 mL para su análisis potenciométrico.

Se analizaron 2 muestras diferentes de salsa, una salsa líquida y una salsa en polvo. En el caso de la muestra líquida se miden 5 mL y se afora a un volumen de 50 mL. En el caso de la muestra sólida se pesan 2.5 g de muestra, se adiciona agua y se agita por 10 minutos posteriormente la muestra se afora a 50 mL con agua desionizada y se trasvasa a tubos de polipropileno. La cuantificación de potasio comprende diferentes etapas, en primera instancia se lleva a cabo la calibración del electrodo empleando estándares de ion potasio ($[\text{K}^+]$) en un intervalo de concentración de 1×10^{-7} a $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ preparados a partir de KCl en medio acuoso. Posteriormente se registra el valor del potencial en mV de cada disolución estándar, y se construye la curva de calibrado entre el valor de $\log [\text{K}^+]$ contra el potencial. La detección potenciométrica de $[\text{K}^+]$ en las muestras se lleva a cabo sumergiendo el electrodo selectivo en las muestras previamente preparadas, se registra la señal obtenida en mV y el valor de $\log [\text{K}^+]$ de las muestras se obtiene por interpolación de la curva de calibrado.

2.2.2 Determinación mediante espectrometría de absorción atómica

Considerando que las muestras de alimentos contienen materia orgánica, se requiere de la digestión de las mismas. Para las bebidas, se miden 10 mL de las muestras desgasificadas, se colocan en un crisol y se colocan en una parrilla de calentamiento hasta completar la evaporación de la fase líquida. Posteriormente el crisol se coloca en una mufla por 90 minutos a 600°C con el objetivo de calcinar la materia orgánica presente, una vez completado el proceso el crisol se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. El sólido obtenido tras la calcinación, se disuelve y se afora a un volumen final de 10 mL empleando HNO_3 al 1%. La disolución se almacena a 4°C hasta a su análisis en absorción atómica en el cual se registra la señal analítica a 404 nm (Chekri et al., 2010).

El tratamiento de la muestra de salsa de soja consiste en medir 300 μL de muestra en un crisol, la muestra se coloca sobre una parrilla de calentamiento a temperatura de ebullición hasta eliminar la fase acuosa y se calcina por 90 minutos a 600°C . El tratamiento de la salsa en polvo consiste en pesar 0.1 g en el crisol, para su calcinación por 90 minutos a 600°C . Los sólidos restantes de salsa calcinadas se dejan enfriar a temperatura ambiente, se disuelven y aforan a 10 mL empleando HNO_3 al 1%, las disoluciones se almacenan en refrigeración (4°C) hasta su análisis mediante absorción atómica a 404 nm. La curva de calibrado se construye empleando estándares de K^+ de 100 a 800 mg L^{-1} preparados a partir de KCl disuelto en HNO_3 al 1% (Doner et al., 2004).

3. Resultados y discusión

La curva de calibrado de la metodología potenciométrica presenta correlación lineal entre los valores de $\log [\text{K}^+] = -4$ a -1 , (Figura 1) adicionalmente presentan un valor de pendiente de 54.9 mV lo cual es cercano al valor óptimo de respuesta

nernstiana descrita por el fabricante de 56.5 mV. El límite de detección se obtiene a partir de lo descrito por el protocolo de la IUPAC, siendo este el valor de la intersección entre la extrapolación de la curva de calibrado y la recta donde existe desviación en la linealidad, alcanzándose un valor de 0.1 mM que equivale a 3.91 mg L⁻¹ de potasio (Buck *et al.*, 1994)).

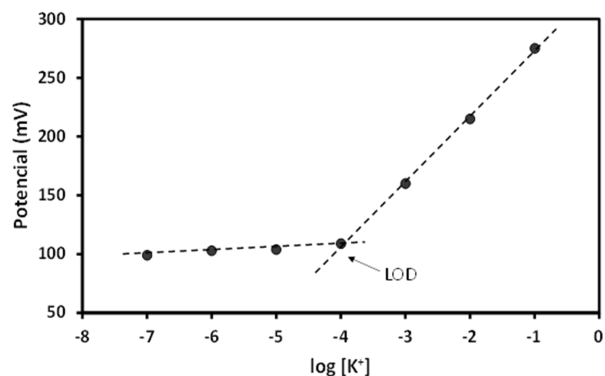


Figura 1. Curva de calibrado potenciométrica, E (vs Ag/AgCl) contra log [K⁺]

Los parámetros analíticos de la metodología de absorción atómica son obtenidos a partir de la curva de calibrado donde el límite de detección corresponde a 3.29 veces el valor de la raíz de la varianza residual sobre la sensibilidad analítica, obteniéndose un valor de 0.79 mM (30.89 mg L⁻¹) a 404 nm. Las metodologías empleadas presentan parámetros analíticos óptimos, por lo que fueron propuestas para la determinación de [K⁺] en muestras alimenticias (bebidas gasificadas y salsas). Cabe resaltar la significativa ventaja del método potenciométrico en comparación con la absorción atómica, específicamente en cuanto al límite de detección ya que nuestros resultados indican que el límite de detección en la técnica potenciométrica es 10 veces menor que el obtenido mediante absorción atómica.

Es importante señalar que el uso de sales de potasio, tales como cloruro, nitrato, nitrito, acesulfame K, citrato, benzoato, entre otros, no está regulado en las normas oficiales. Esta falta de regulación puede llevar a la presencia de potasio en concentraciones del orden de mM (milimolar) en adelante en estos productos. Por lo tanto, esta mejora en la sensibilidad es de gran relevancia, especialmente al considerar la presencia de sales de potasio en productos alimenticios procesados.

En consonancia con nuestro estudio, Greer *et al.* (2020) han abordado esta problemática y han destacado la necesidad de contar con metodologías analíticas más sensibles para la detección de potasio en productos alimenticios por lo tanto la metodología potenciométrica que proponemos demuestra ser adecuada para dicho propósito.

La concentración de [K⁺] se calculó mediante la interpolación de la señal analítica en la correspondiente curva de calibrado, los resultados se expresan en mg L⁻¹ para las muestras líquidas y mg kg⁻¹ en la muestra sólida. La Tabla 1 proporciona el contenido de potasio en las muestras por ambas metodologías analizadas.

En la Tabla 1 se observa que existe mayor desviación estándar relativa en las muestras analizadas mediante el método potenciométrico. No obstante, es importante reconocer las ventajas inherentes al empleo del método

potenciométrico, tales como mayor intervalo lineal de trabajo, además de un menor tiempo de preparación de la muestra (10 minutos) en comparación a absorción atómica (2 horas). Asimismo, es crucial señalar que existe una muestra analizada cuya determinación de [K⁺] es viable mediante potenciometría, mientras que el límite de detección de absorción atómica no permite la cuantificación de potasio en la misma muestra.

Tabla 1: Concentración promedio de potasio y desviación estándar relativa (n=3) en muestras alimenticias empleando la metodología potenciométrica y absorción atómica.

Muestra	Concentración de potasio		t _{calc.}
	Potenciometría	Absorción atómica	
Bebida gasificada 1	108.5 (4.4)	105.7 (0.6)	0.60
Bebida gasificada 2	103.0 (2.9)	102.5 (0.3)	0.40
Salsa de soya	11239.0 (0.4)	11168.0 (0.0)	3.79
Salsa en polvo*	57849 (4.9)	57882.9 (0.5)	4.19
Bebida gasificada 3	23.2 (6.9)	<LOD	-

* Concentración expresada como mg kg⁻¹

El desarrollo y uso de electrodos selectivos de iones en el área de alimentos ha incrementado debido a la simplicidad de su uso, por ejemplo se han desarrollado electrodos selectivos de iones calcio con intervalos lineales de trabajo de 1x10⁻¹ a 1x10⁻⁷ M con una respuesta nernstiana de 28.5 mV pCa⁻¹ y límite de detección de 6.9x10⁻⁸ M, en la que se destaca la preparación sencilla preparación de muestras alimenticias la cual en muestras líquidas como leche solo se requiere una digestión vía húmeda y dilución de la misma (Szymanek *et al.*, 2020)

Kalayci *et al.*, desarrolló un electrodo selectivo a iones fosfato empleando Ba₃PO₄, Cu₂S y Ag₂S obteniendo una respuesta nernstiana de 57.0 mV, en un intervalo de concentración de 1x10⁻¹ a 1x10⁻⁶ M. El electrodo fue empleado para el análisis en carne de res, frijoles, ajo y chabacano obteniendo parámetros analíticos competitivos a un método espectroscópico (Kalayci *et al.*, 2021).

En lo referente a la evaluación de la exactitud del método potenciométrico, mediante una prueba t, considerando varianzas iguales para las muestras analizadas, reveló valores de t_{calc} inferiores al valor crítico de 4.3 para dos grados de libertad (α=0.05). Este resultado indica que no existen diferencias significativas entre las metodologías empleadas, respaldando la viabilidad del uso del electrodo selectivo a potasio en matrices de este tipo.

4. Conclusiones

El uso de una metodología potenciométrica empleando un electrodo selectivo de iones es una alternativa para la cuantificación de potasio en muestras alimenticias procesadas. La metodología propuesta permite llevar a cabo el pretratamiento de la muestra y la determinación de potasio de forma simple, efectiva, evitando el uso de agentes corrosivos y disminuyendo el tiempo de análisis en comparación a las

técnicas espectroscópicas. En las condiciones de trabajo la metodología permite obtener parámetros analíticos apropiados. El electrodo selectivo a iones potasio presenta una respuesta nernstiana en un amplio intervalo de $[K^+]$ de 0.1 a 100 mM. La metodología fue aplicada en el análisis de 5 productos alimenticios comerciales encontrando resultados satisfactorios con precisión (%DER= $\leq 5.0\%$) y exactitud adecuada comparándola en comparación a absorción atómica.

Referencias

- Buck, R. P., Lindner, E. (1994). Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536. doi.org/10.1351/pac199466122527
- Carrillo-Larco, R. M., Bernabe-Ortiz, A. (2020). Sodium and salt consumption in Latin America and the Caribbean: a systematic-review and meta-analysis of population-based studies and surveys. *Nutrients*, 12(2), 556, 1-13. doi.org/10.3390/nu12020556
- Chekri, R., Noël, L., Vastel, C., Millour, S., Kadar, A., GuÉrin, T. (2010). Determination of calcium, magnesium, sodium, and potassium in foodstuffs by using a microsampling flame atomic absorption spectrometric method after closed-vessel microwave digestion: method validation. *Journal of AOAC International*, 93(6), 1888-1896. doi.org/10.1093/jaoac/93.6.1888
- Doner, G., Ege A. (2004). Evaluation of digestion procedures for the determination of iron and zinc in biscuits by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 520, 217-222. doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.069
- Gil, R., Amorim, C. G., Araújo, A. N., Montenegro, M. C. (2019). Process analysis| electroanalytical techniques. In: Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C. F., Miró, M., *Encyclopedia of Analytical Science*. Vol I. Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, Ch. 8, pp. 384-388.
- Greer, R. C., Marklund, M., Anderson, C. A., Cobb, L. K., Dalcin, A. T., Henry, M., Appel, L. J. (2020). Potassium-enriched salt substitutes as a means to lower blood pressure: benefits and risks. *Hypertension*, 75(2), 266-274. doi.org/10.1161/HYPERTENSIONAHA.119.13241
- Haputhanthri, M. C., Perera, H. R. (2021). A novel potentiometric ion selective electrode based on piperine for the determination of Fe (III) Ions. *Journal of Analytical Chemistry*, 76, 129-134. doi.org/10.1134/S1061934821010032
- Härtl, G. (2013). WHO issues new guidance on dietary salt and potassium. *Cent. Eur. J. Public Health*, 21, 16.
- Kalayci, S. (2021). A New phosphate selective electrode and its application in some foods. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(9), 210949. doi.org/10.20964/2021.08.42
- Mindak, W. R., & Dolan, S. P. (2010). Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric determination of elements in food using microwave assisted digestion. *Elemental Analysis Manual for Food and Related Products*; US Food and Drug Administration: Silver Spring, MD, USA, 3-14.
- NORMA Oficial Mexicana NOM-051-SCFI/SSA1-2010, Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados-Información comercial y sanitaria.
- Szymanek, K., Charnas, R., Piasecki, W. (2020). A study on the mechanism of Ca^{2+} adsorption on TiO_2 and Fe_2O_3 with the usage of calcium ion-selective electrode. *Chemosphere*, 242, 125162. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125162
- Vargas-Meza, J., Pedroza-Tobias, A., Campos-Nonato, I., Nilson, E., Jauregui, A., Barquera, S. (2019). Retos del etiquetado frontal de alimentos para lograr la reducción del consumo de sodio (sal). *Salud Publica Mex*, 61(1), 555-560.
- Wardak, C., Grabarczyk, M. (2016). Analytical application of solid contact ion-selective electrodes for determination of copper and nitrate in various food products and drinking water. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 51(8), 519-524. doi.org/10.1080/03601234.2016.1170545