

Casa de Salud Valdecilla. Servicio de Química

Jefe: Dr. Enrique Cavayé Hazén

EL FLUOR EN LA ALIMENTACION (*)

p o r

ENRIQUE CAVAYÉ HAZÉN

II

PARTE EXPERIMENTAL

MÉTODOS ANALÍTICOS

Independientemente de los métodos clásicos empleados en análisis mineral para la determinación cuantitativa del flúor en los minerales, bien bajo la forma de fluoruro cálcico precipitado (1), bien bajo la de fluoruro de silicio, como en el método de Fresenius, o bien bajo la de ácido fluosilícico—método de Penfield, modificado por A. Kocch (2)—; existen numerosos micrométodos para la determinación y dosificación del flúor en el agua de bebida y en los alimentos. Todos ellos, al igual que hace Muñoz (3), podemos agruparlos en dos grandes grupos:

1.º Los basados en la reacción de Greeff, fundamentada en la formación del ión complejo $(FeF_6)^{3-}$; en el cual, como ocurre en todos los complejos Wernerianos, las reacciones analíticas, características del ión, que forma el núcleo del complejo—en este caso el ión férrico—, no se efectúan. Y así, basados en este hecho, nos encontramos con una serie de micrométodos, que a su vez podemos subdividirlos en dos subgrupos, según que se empleen métodos colorimétricos o métodos volumétricos.

Entre los primeros—colorimétricos—fundados en la reacción del ión férrico con el anión sulfocianuro:



(*) Trabajo presentado en el acto de su recepción en la Real Academia de Farmacia de Barcelona. Véase ODONTOIATRIA, 341, 1959, vol. XVI, número 187.

y desaparición de la coloración roja del mismo, por formarse el complejo (FeF_6) — en presencia de iones flúor, tenemos los métodos de Armstrong (4), del año 1923, y el de Foster (5), de 1933.

Entre los segundos—volumétricos—nos encontramos con el método Smit (6), 1922; el de Treadwell y Kohl (7), 1926; el de Churchill (8), 1931, y el de Smith (9), 1932.

2.º Los basados en la reacción de Boer (10); es decir, en la decoloración efectuada por los fluoruros en solución clorhídrica sobre la laca formada por el alizarín-sulfonato circónico, y cuyo fundamento es el siguiente:

Una sal de circonio disuelta en solución ácida, al ser tratada con una solución alcohólica de alizarín-sulfonato sódico (11)—o de otra polihidroxiantraquinona análoga—, produce una laca de color rojo violáceo, cuya composición química aún no es perfectamente conocida. Esta reacción característica de las sales de circonio es impedida por una serie de aniones, tales como los fosfatos, sulfatos, molibdatos, wolframatos, tiosulfatos, arseniados, oxalatos (12); y, en especial, por los fluoruros, debido a formarse un complejo (ZrF_6) — que es incoloro y, por tanto, desaparece el color rojo-violáceo del alizarín-sulfonato de circonio, quedando tan sólo un color amarillento, debido a la alizarina S, que queda libre en la reacción.

Esta reacción analítica del flúor nos es de gran utilidad práctica, pues su límite de apreciación es de hasta una gamma de flúor, y su concentración límite de 1/50.000 (13).

Esta reacción tiene la gran ventaja de que aún en presencia de los iones anteriormente citados, puede, sin embargo, efectuarse para la determinación de flúor en aguas, por ejemplo, pues si éstas contuvieren cantidad apreciable de sulfatos que interfiriesen en la reacción, pueden ser eliminados sin más que tratar previamente el agua con cloruro bórico. Si nos encontrásemos ante la presencia de destruir la laca coloreada del complejo alizarín-sulfonato circónico y, por tanto, fosfatos u oxalatos que pudiesen asimismo interferir, no tenemos más que precipitar éstos con una sal cálcica, en cuyo caso, conjuntamente con el fosfato y oxalato cálcico insolubles, precipitaría el fluoruro cálcico, pero éste aún al estado sólido, y a diferencia del fosfato y oxalato cálcicos, sigue teniendo la propiedad de destruir la laca coloreada del complejo alizarín-sulfonato cir-

cónico y, por tanto, aún en presencia de estos aniones podemos investigar cuantitativamente el flúor contenido en las aguas por medio de esta reacción.

Todos estos métodos, basados en la anteriormente explicada reacción de Boer, podemos subdividirlos en otros dos subgrupos:

a) *Colorimétricos*.—Tales como el método de Casares (14), 1930, y todas sus posteriores modificaciones, como la de Thompson y Taylor (15), 1933; la de Elvove (16), 1933, o la de Smith, 1934.

b) *Volumétricos*.—Como el método de Willard y Winter (17), 1933, y todas las posteriores modificaciones. En unos, usando el nitrato de torio para efectuar la volumetría, como en el método de Boer y Basart (18); el mismo de Willard y Winter o el de Armstrong (19), fijando la acidez mediante un determinado buffer; o la modificación a éste de Hoskins y Ferris (20), o el método de Eberz, Lamb y Lachele (21), etc.

Además de los ya citados, existen otros basados en la acción decolorante que produce el ión flúor en ciertas reacciones analíticas coloreadas, como, por ejemplo: el método de colorimétrico de Armstrong (22), basado en la decoloración que produce el flúor sobre la acetil-acetona férrica, método desarrollado a tal fin en la Universidad de Minesota con excelentes resultados. Otros, se basan en la producción de otras lacas también coloreadas, cuya coloración desaparece asimismo en presencia del ión flúor, como, por ejemplo, el método de Kolthoff y Stamsby (23), basado en la formación de la laca oxiclورو purpurín-circonio.

Otros métodos, emplean la misma reacción de Boer, pero en el proceso volumétrico usan el nitrato de cerio, como sucede en el método de Batchelder y Meloche (24). Otros, se basan no ya en la formación del complejo $(ZrF_6) =$, sino en la formación de otros ejemplos, tales como: $(TiF_6) =$, $(VF_6) =$, $(NbF_6) =$, $(TaF_6) =$ ó $(AlF_6) =$, como, por ejemplo, el método de Kurtenacher y Jurenca (25), basado en la formación del complejo fluoralumínico, y tantos otros métodos que harían interminable esta exposición.

Para su mejor comprensión, pretendemos agrupar todos estos métodos expuestos en el cuadro siguiente:

Métodos basados en la reacción de Greff (Formación del complejo $(FeF_6) =$	Valoración colorimétrica	Método de Armstrong. Método de Foster.
	Valoración volumétrica	Método de Smith. Método de Treadwell y Kohl. Método de Churchill. Método de Smith.
Métodos basados en la reacción de Boer (Formación del complejo alizarín-sulfonato circónico)	Valoración colorimétrica	Método de Casares. Id. Modificación de Thompson y Taylor. Idem. Idem. de Elvove. Idem. Idem. de Smith.
	Valoración volumétrica	Método de Boer y Basart. Método de Willard y Winter. Id. Modificación de Armstrong. Id. Id. de Hoskins y Ferris. Método Eberz, Lamb y Lachele. Método de Batchelder y Meloche (con nitrato de Ce).

Método basado en la decoloración de la ecetil-acetona-férrica = Método de Armstrong.

Método fundado en la decoloración de la laca oxiclورو purpurín-circonio = Método de Kolthoff y Stamsby.

Método fundamentado en la formación del complejo (AlF_6) = Método de Kurtenacher y Jurenca.

Método basado en la disociación del para-dimetilamino-azofenil-arseniato de circonio, con disociación de ácido fenilarsínico de color rojo = Método de Feilg y Rajmann (26).

Etcétera.

Nosotros, influenciados por la bibliografía que obraba en nuestro poder, y en especial por los trabajos del doctor J. M. Muñoz (3) y del doctor Carlos A. Grau (27), ambos de la Argentina, y las técnicas obrantes en nuestro poder, procedimos al montaje y crítica de los métodos de Casares (14), Churchill (8), Willard y Winter (17) y Armstrong.

Descripción de técnicas

En este capítulo no vamos a describir con detalles más que los métodos empleados en nuestro estudio experimental, con el

objeto de no hacer demasiado extenso este trabajo, remitiendo al lector a los trabajos originales citados en la bibliografía para los demás métodos.

Método de Casares (14), (14 bis) y (3)

Este método está basado en la reacción de Boer, anteriormente expuesta.

El material necesario para efectuarle es tan sólo tubos de ensayo de 15 por 300 mm., con diámetro uniforme todos ellos, para poder efectuar una comparación colorimétrica lo más exacta posible.

Reactivos.—1.º Solución madre de fluoruro sódico que contenga exactamente 1 mgr. de F' por c. c.

2.º Solución patrón de FNa, preparada tomando un centímetro cúbico de la solución madre anterior y diluyéndola con agua bidestilada hasta hacer 200 c. c

3.º Acido clorhídrico concentrado 1:1.

4.º Reactivo de Boer, que se prepara mezclando extemporáneamente dos partes iguales de solución de cloruro de circonio al 0,5 por 100 con otra de alizarín-sulfonato sódico al 0,1 por 100, y añadir a esta mezcla tres partes de agua.

Proceder.—En 13 tubos de ensayo se colocan, a excepción del primero, 2, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18 y 20 c. c., respectivamente, de la solución patrón de FNa y se completan con agua destilada hasta un volumen de 50 c. c. En el primer tubo se colocan solamente los 50 c. c. de agua. En otra serie igual de tubos de ensayo se ponen 50 c. c. del agua a analizar en cada uno de ellos, y se agrega a cada tubo 2 c. c. de ácido clorhídrico y 1 c. c. del reactivo de Boer.

Se invierten los tubos varias veces para efectuar una buena mezcla, y a la temperatura ordinaria se dejan en reposo toda la noche. Al día siguiente se compara con los tubos testigos, que, respectivamente, contienen: 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,045, 0,050, 0,055, 0,060, 0,070, 0,080, 0,090 y 0,100 mgr. de F.

Para efectuar este método con la mayor precisión deseada conviene que el agua analizada contenga alrededor de 0,050 mgr. de flúor, lo que se consigue por medio de diluciones o concentraciones adecuadas.

Método de Churchill (8) y (3)

Para practicar este método es necesario disponer de un B^oM^a a $38^{\circ}\text{C} + 1$ y una serie de matraces de Erlenmeyer de 200 ó 250 centímetros cúbicos, provistos de tapón esmerilado.

Reactivos.—1.^o Solución de rojo de metilo como indicador.

2.^o Solución de ClH normal.

3.^o Solución al 20 por 100 de ClNa.

4.^o Solución de 0,08 molar de cloruro férrico, a la que se agregan unas gotas de ácido clorhídrico para evitar la hidrólisis.

5.^o Solución al 5 por 100 de IK.

6.^o Solución indicadora de almidón.

7.^o Solución de hiposulfito sódico, preparada disolviendo 4,354 gr. en un litro. Esta solución entonces corresponderá cada centímetro cúbico a 1 mgr. de flúor.

Proceder.—El agua objeto de análisis se concentra a baja temperatura; de tal manera, que el volumen final, 100 c. c., contenga varios miligramos de flúor. Estos 100 c. c. de agua se colocan en un Erlenmeyer, al que se agrega una gota de rojo de metilo y se acidifica hasta viraje con ácido clorhídrico normal. Se añaden 10 c. c. de ClNa al 20 por 100, filtrando y despreciando el precipitado, en caso de que éste exista. Se agregan 5 c. c. de la sol. 0,08 molar de cloruro férrico, 10 c. c. de la de IK al 5 por 100 y 2 c. c. de clorhídrico normal.

Se tapa el matraz y se sumerge en el baño durante treinta minutos a 38°C .

El cloruro férrico no combinado con el flúor desalojará en estas condiciones yodo, el cual se titula con la solución valorada de hiposulfito sódico. Para efectuar esta valoración, previamente, en el acto de extraer el matraz del baño, se enfría bruscamente, sumergiéndole en agua helada.

Al efectuar la determinación por este método conviene practicar simultáneamente una determinación en blanco con 100 centímetros cúbicos de agua destilada.

Método de Willard y Winter (17) y (28)

En este método, empleado por sus autores en la Universidad y en la Estación Experimental Agrícolas de Michigan, emplean

el alizarín-sulfato de circonio como indicador, y en la valoración usan una solución patrón de nitrato de torio.

Reactivos.—1.º Solución indicadora de alizarín-sulfonato de circonio:

a) Solución de nitrato de circonio. Se prepara disolviendo un gramo de nitrato de circonio cristalizado $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 250 c. c. de agua.

b) Solución etanólica de alizarín-sulfonato sódico. Se prepara disolviendo un gramo de dicha sustancia en 100 c. c. de etanol. Se filtra, y al líquido filtrado se le añaden otros 150 centímetros cúbicos de etanol.

La solución indicadora se prepara mezclando tres partes de la solución a) con dos de la b), debiendo ser el reactivo así preparado de color rojo-violeta.

2.º Solución de nitrato de torio 0,01 N.—Esta solución ha de ser valorada con una solución patrón de fluoruro sódico o fluoruro lítico.

3.º Solución patrón 0,01 N de fluoruro sódico o fluoruro lítico.

Estas soluciones son preparadas empleando siempre sales especialmente purificadas, o al menos, de la máxima garantía.

Procedimiento.—En este método el proceso del mismo podemos considerarlo dividido en cuatro fases: destilación, formación de color, valoración y corrección.

Destilación.—En un matraz de destilación colocamos una cantidad adecuada de la muestra de análisis, añadiendo unas cuantas perlas de vidrio o trozos de plato poroso, con el objeto de que la ebullición no sea tumultuosa; agregamos cinco centímetros cúbicos de ácido perclórico, al 60 por 100, y agua hirviendo a 110°. Tapamos inmediatamente este matraz con un tapón de goma, en el que se han practicado tres orificios; uno de ellos atravesado por un termómetro que nos indique la temperatura de la operación; el otro, en comunicación con un embudo de separación, terminado en capilar, y el tercero, provisto de un tubo de salida (véase figura adjunta). De esta manera, manteniendo la temperatura a 135° C y añadiendo agua a través del embudo de vez en cuando, se obtiene una destilación en recipiente abierto.

Formación del color.—Cuando todo el flúor ha pasado en el líquido destilado (cuando se recogen unos 50 a 70 c. c.), se añaden al destilado seis gotas de la solución 1 (indicador alizarín-sulfonato de circonio) y se agrega con cuidado solución de hidróxido sódico hasta que aparezca el color del indicador. Entonces se añade un volumen aproximadamente igual de etanol y 1 + 50 de ClH, hasta que exactamente desaparezca el color, agregando alternativamente álcali y ácido hasta que la solución sea muy ligeramente ácida y muy próxima a la neutralidad.

Valoración.—Se efectúa con una solución patrón de 0,01 N de nitrato de torio, operando sobre una superficie blanca, en presencia de buena luz, hasta lograr una aparición de color tenue, pero permanente, operando lentamente, sobre todo al final, puesto que la reacción, especialmente en esta última fase, es lenta.

Corrección.—Valorar seis gotas del indicador alizarín-sulfonato circonio con una solución 0,01 N de fluoruro sódico o lítico, hasta desaparición del color, y así se obtiene el número de centímetros cúbicos de la solución patrón, que se combinan con el indicador, y puede corregirse entonces el número de centímetros cúbicos de la solución patrón usados en la titulación de la desconocida.

Discusión de los métodos

En primer lugar, procedimos a comprobar la interferencia que ciertos iones podían efectuar en la reacción de Boer, y que nos fueran perjudiciales para nuestro fin; y así, comenzamos por comprobar la importancia del ion sulfato en la reacción, viendo cómo cantidades inferiores a 200 mgr. de dicho ion por litro no interfieren.

Para efectuar esta prueba procedimos a hacer una serie de ensayos con soluciones de fluoruro sódico a una dilución de cinco miligramos por litro, y a las que adicionamos cantidades crecientes de ion sulfato, pudiendo comprobar que las lecturas verificadas por el método de Casares y por el método de Churchill eran en todas ellas prácticamente iguales.

Asimismo estudiamos la interferencia del ion fosfato, operando de manera análoga a la anteriormente expuesta, y lle-

gando a la conclusión de que cantidades inferiores a un miligramo no interfieren tampoco esta reacción.

Comprobamos las aseveraciones hechas por el doctor Grau (27) en su trabajo acerca de las interferencias que pueden ejercer los cloruros, y llegamos a iguales conclusiones que él, es decir, que hasta concentraciones de medio gramo por litro no entorpecen la reacción.

Con el objeto de poner de manifiesto si el agua de bebida de Santander—en la cual íbamos a practicar los métodos de Casares y de Churchill—, se encontraba dentro de cifras en lo que respecta a las concentraciones de otros iones que no alterasen la reacción, procedimos a efectuar una serie de análisis previos en diferentes días de dicha agua, y nuestros resultados analíticos, que a continuación expresamos, nos indican cómo estas concentraciones no nos interfieren en absoluto.

Análisis del agua de Santander

(Cifras medias resumen de todos nuestros análisis)

Nitratos.—Reacciones negativas.

Nitritos.—Reacciones negativas.

Materia orgánica.—Reacciones negativas.

Fosfatos.—Cantidades inapreciables.

Sulfatos.—0,03923 gr. por litro, expresado en SO_3 .

Cloruros.—Expresados en ClNa : (efectuamos este análisis directamente en el agua sin concentrarla, y por otra parte, en el resultado de evaporar 10 litros de agua hasta reducirlos a 250 c. c.; efectuando la determinación por el método de Mohr y el de Volhard en ambos casos).

	Mohr	Volhard	Media
En agua sin concentrar.....	0,0365 gr./l.	0,0354 gr./l.	0,0359 gr./l.
» » concentrada.....	0,0354 »	0,0352 »	0,0353 »

Dureza.—14 grados hidrotimétricos.

A continuación procedimos a comprobar el grado de exactitud de los métodos Casares y Churchill, para lo cual preparamos una solución conteniendo 2 mgr. de ión fluór por litro de

agua, y en ambas procedimos a efectuar la valoración. Nuestros hallazgos en tal sentido los expresamos en el siguiente cuadro:

Solución conteniendo 2 mgr. de flúor por litro

Método de Casares		Método de Churchill	
1. ^a prueba	2'5 mgr.	4 mgr.	
2. ^a "	2 "	3 "	
3. ^a "	2,5 "	3,1 "	
4. ^a "	2 "	2,5 "	
5. ^a "	2 "	3 "	
6. ^a "	2,2 "	3 "	
7. ^a "	2 "	2,6 "	
8. ^a "	2,5 "	3 "	
9. ^a "	2 "	3 "	
10. ^a "	2 "	2,5 "	
11. ^a "	2,3 "	3,2 "	
12. ^a "	2 "	2,5 "	
13. ^a "	2,1 "	2,9 "	
14. ^a "	2,3 "	3,2 "	
15. ^a "	2 "	3 "	
16. ^a "	2 "	3 "	
Media	2,15 mgr./l.	2,9687 mgr./l.	

Como vemos en el cuadro anterior, los hallazgos por el método de Casares son bastante aceptables, mientras que en cambio los obtenidos por el método Churchill presentan un error por exceso de alguna consideración.

Nos cabía la duda de si al variar la concentración de flúor las apreciaciones obtenidas por estos métodos cambiarían, y entonces procedimos a preparar una solución de flúor que contenía exactamente 5 mgrs. de flúor por litro, efectuando otra serie de determinaciones por ambos métodos que expresamos a continuación:

Solución conteniendo 5 mgr. de flúor por litro

Método de Casares		Método de Churchill	
1. ^a prueba	5 mgr.	6,5 mgr.	
2. ^a "	5,25 "	7 "	
3. ^a "	5 "	6 "	
4. ^a "	5 "	7,5 "	
5. ^a "	5 "	7,5 "	
6. ^a "	5 "	7 "	
7. ^a "	5,5 "	6,5 "	
8. ^a "	5 "	7 "	
9. ^a "	5 "	7,5 "	
10. ^a "	5 "	7,5 "	
11. ^a "	5 "	6,5 "	
12. ^a "	5 "	7,5 "	
13. ^a "	5,25 "	7,5 "	
14. ^a "	5 "	6,5 "	
15. ^a "	5 "	7 "	
16. ^a "	5,25 "	7 "	
Media	5,075 mgr./l.	7 mgr./l.	

Una vez comprobada la menor exactitud del método de Churchill que la arrojada por el método de Casares, en lo cual, como hemos podido comprobar al repasar la bibliografía, coincidimos exactamente con las apreciaciones de Muñoz (3), quien al referirse al método de Churchill dice: "Este método es más complicado y de ejecución más difícil que el anterior—se refiere al de Casares—y no siempre da resultados satisfactorios. Lo hemos usado en pocos casos y sólo con el objeto de comprobar el resultado..."; procedimos a comparar ambos métodos con el de Willard y Winter, efectuando otra serie de análisis cuyas cifras halladas son las siguientes:

Mét. de Casares	Mét. de Churchill	Mét. de Willard y Winter
Media 0,0695 mgr./l.	0,1555 mgr./l.	0,0792 gr./l.

De todas estas pruebas experimentales realizadas llegamos a la conclusión de que si bien el método de Casares es aceptable, e incluso el de Winter, en cambio el de Churchill arroja unos errores considerables, hasta el punto de que en esta última determinación llega a ser el error del 98 %.

Asimismo, deducimos que el método es tanto más exacto cuanto mayor es la concentración de flúor, pues en nuestras pruebas vemos que cuando éste es de 2 mgr. por litro el error es de 7,5 %; mientras que cuando la concentración es de 5 mgr. por litro, el error queda reducido al 1,5 %, por lo que respecta al método de Casares. De esto deducimos el que es mejor practicar las determinaciones de flúor en agua con el residuo resultante de concentrar a pequeño volumen ésta.

Por tanto, después de este estudio crítico, nosotros aceptamos el método de Casares para nuestra labor de investigación, e incluso en los casos en que por no poder ser éste efectuado directamente hemos de proceder a una previa destilación, seguimos entonces la destilación del método de Willard y Winter para en el líquido destilado proceder a la valoración por medio del método de Casares, puesto que éste acusa una mayor precisión que la valoración con nitrato de torio de aquél.

Al efectuar la destilación por medio del método de Willard y Winter comprobamos si el ácido perclórico empleado podría ser arrastrado en la misma y producirnos algún error en los resultados. Para comprobar este punto hicimos una prueba en un agua en la que investigamos directamente por el método de Casares la cantidad de flúor que contenía y en otra muestra de la misma, procedimos a la destilación en presencia de ácido perclórico y posterior valoración por el método de Casares, pudiendo comprobar que las cifras halladas eran sensiblemente iguales. Por si esto no fuese suficiente, en otra muestra destilada comprobamos la ausencia del ácido perclórico en el destilado, por medio de las reacciones características de aquél, y por el contrario, observamos cómo en el residuo de la destilación quedaba el ácido perclórico, el cual sí que interfiere la reacción de Boer decolorando la laca alizarín-sulfonato circónico. Por tanto, al practicar la destilación hay que tener sumo cuidado de que el ácido perclórico no sea en manera alguna arrastrado.

Investigaciones analíticas

Una vez efectuada la parte experimental correspondiente a la discusión de los métodos, y decididos a emplear en todas nuestras determinaciones el método de Casares, bien con destilación previa—siguiendo para ello el método de Willard y Winter—o bien sin ella; procedemos a efectuar el análisis en una serie de alimentos de los que más frecuentemente se consumen, comenzando por determinar el:

Contenido de flúor en el agua de bebida

Esta determinación se ha efectuado practicando, de una parte, tres series de análisis, cada una de 10 determinaciones, en muestras de 50 c. c. de agua tomada directamente del grifo de consumo; estas tres series se han efectuado con un intervalo aproximadamente entre cada una, de un mes, con el objeto de comprobar si existían grandes variaciones en el contenido de este oligoelemento, habiendo demostrado que las fluctuaciones son muy pequeñas.

Por otra parte, se practicó otra serie de tres pruebas operando con 10 litros de agua, reducida hasta hacer un volumen de 200 c.c. En esta serie se practicaron simultáneamente tres pruebas por el método de Casares y tres por el de Churchill.

Por último, procedimos a efectuar otra serie de dos pruebas en muestras resultantes de haber concentrado 10 litros de agua en 300 c.c. En esta última serie practicamos simultáneamente los métodos de Churchill, Casares y Willard y Winter (con valoración con nitrato de thorio).

Los resultados obtenidos los expresamos resumidos en sus cifras medias en el siguiente cuadro:

Agua sin concentrar

Media de la 1. ^a serie de 19 determinaciones...	0,06869 mgr./l.
» » 2. ^a » 10 » ...	0,06877 »
» » 3. ^a » 10 » ...	0,06879 »
Media total de las 30 determinaciones.....	0,06875 »

Agua concentrada

		Casares	Churchill	Willard y W.
10 lts. reducidos a 200 c. c.	1. ^a prueba	0,079 mgr./l.	0,18 mgr./l.	—
	2. ^a »	0,063 »	0,16 »	—
	3. ^a »	0,062 »	0,16 »	—
	Media	0,068 »	0,166 »	—
10 lts. reducidos a 300 c.c.	1. ^a prueba	0,0698 mgr./l.	0,1568 mgr./l.	0,0805 mgr./l.
	2. ^a »	0,0692 »	0,1542 »	0,0780 »
	Media	0,0695 »	0,1555 »	0,0792 »

De donde deducimos: 1.º No existen fluctuaciones considerables en el contenido de flúor del agua de Santander. 2.º La concentración de flúor es de 0,068 mgr. por litro. 3.º No existen diferencias considerables entre las determinaciones practicadas sin concentrar el agua y aquéllas otras practicadas en agua concentrada. 4.º Las determinaciones efectuadas por el método de Casares y aquéllas otras hechas por el de Willard y Winter con valoración con nitrato de thorio, son de resultados muy análogos; en cambio, las practicadas con el método de Churchill, son sus resultados sensiblemente elevados (aproximadamente el doble), al igual que ya habíamos comprobado al estudiar los métodos analíticos.