

Tesis de Posgrado

Método electrométrico para la determinación de boro en aguas

Raggio, Juan A.

1943

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Raggio, Juan A.. (1943). Método electrométrico para la determinación de boro en aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0349_Raggio.pdf

Cita tipo Chicago:

Raggio, Juan A.. "Método electrométrico para la determinación de boro en aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0349_Raggio.pdf

- UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES -
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

METODO ELECTROMETRICO PARA LA DETERMINACION
DE BORO EN AGUAS.

Trabajo de tesis para optar al título de Doctor
en Química presentado por Juan A. Raggio.-

Tesis : 349

- 1943 -

Agradezco la colaboración del Dr. Rogelio A. Trelles, Jefe de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, que me ha facilitado la labor experimental de este trabajo y la del Dr. Daniel J. Bengolea, Jefe de la Sección Análisis Químico de Aguas, que me ha dirigido en este Tema.-

FOFNA

Determinación de boro en aguas

I - Parte general.

Importancia del boro en aguas.

Complejos orgánicos del ácido bórico.

Volatilidad del ácido bórico.

Descripción de los métodos mas comunes empleados en la determinación de boro en aguas.

II - Parte práctica.

Aplicación del método de Wilcox modificado, para el estudio de las posibles interferencias y en la determinación de boro en muestras de aguas de distintas regiones del país.

-----•-----

I - Parte general.

Importancia del boro en aguas

Hasta ahora a su presencia en aguas de bebida no se le ha dado gran importancia en nuestro país.

Goudy determinó boro en el agua suministrada a los Angeles (California) encontrando de 0,5 a 1,5 mg/l de B. Según este autor se puede permitir hasta 30 mg/l de B en aguas de bebida. (14)

Su presencia en cambio adquiere gran importancia, cuando el agua es utilizada con fines de irrigación. (4)

El boro tiene gran influencia en la vida de las plantas y un exceso ó deficiencia en aguas ó suelos tiene un decidido efecto sobre los vegetales, especialmente los de tipos tropicales.

La presencia de boro en aguas de irrigación comenzó a ser investigada aproximadamente en el año 1926 en Estados Unidos de Norte América. Este elemento parece afectar principalmente las hojas o cortezas de las plantas, dependiendo del tipo de vegetal considerado. En el género Citrus el boro parece reunirse principalmente en las hojas, dañándolas y causando la subsiguiente defoliación del vegetal.

En el caso de otros vegetales tales como ciruelos ó damascos, la acumulación de boro se hace en la corteza, formándose nodos y segregaciones gomosas.

Una deficiencia de boro afecta las hojas tiernas y brotes; en la remolacha azucarera causa una deformación en la raíz y una disminución de su contenido en sacarosa.

BOROS

Las dosis de boro excesivas ó escasas están muy -
próximas en muchos casos y son prácticamente diferentes para ca-
da planta. El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos
de Norte América ha hecho la siguiente clasificación de los ve-
getales según la tolerancia de estos para el boro :

1) Plantas sensitivas.

Especies del género Citrus y entre ellas principalmen-
te el limonero.

0,5 mg/l de boro en la dosis máxima tolerada en aguas
de irrigación.

1 mg/l de boro produce daño.

3 mg/l de boro produce severos daños y la muerte del -
vegetal.

2) Plantas semitolerantes.

Cereales, olivo y algodón son severamente dañados cuan-
do el boro llega a una concentración de 10-15 mg/l en
las aguas.

3) Plantas tolerantes.

Zanahoria, cebolla, acelga son muy dañadas cuando la -
concentración del boro alcanza a 25 mg/l ó más en -
aguas de irrigación.

Las palmeras datileras parecen requerir por lo menos -
5 mg/l de B y toleran hasta 100 mg/l de B, lo mismo -
que los espárragos.

No solo tiene importancia la cantidad de boro en
las aguas de irrigación sino que también debe tenerse en cuenta
la cantidad de boro en los suelos.

Algunos suelos tienen la propiedad de intercambiar
bases y separar el boro de las aguas de irrigación por formación

FOFBA

de compuestos insolubles. Dichos suelos permitirán, por consi -
guiente, un mayor contenido de boro en las aguas sin llegar a -
ser estas dañinas a las plantas. El uso de fertilizantes puede a
veces compensar un ligero exceso de boro en aguas de irrigación
ya que los nitratos parecen reducir el efecto del boro en las -
plantas.



Complejos orgánicos del ácido bórico

El ácido bórico forma combinaciones complejas con numero -
sos cuerpos orgánicos hidroxilados. Biot observó en el año 1835
que la actividad óptica del ácido tartárico en solución, se ele-
va por adición de ácido bórico y esta observación parece ser la
primera relativa a la existencia de estos compuestos.⁽⁸⁾

Klein demostró en el año 1878 que una solución acuosa de -
bórax de reacción alcalina, se vuelve ácida por adición de glice-
rina, manita, eritrita, dulcita, fructosa ó galactosa; el fenóme-
no desaparecía por dilución ó por acción del calor. Estos hechos
fueron explicados por la formación de un ácido complejo más fuer-
te que el ácido bórico, seguido de una hidrólisis.

El aumento notable de la acidez de una solución bórica por
adición de manita, es utilizada desde hace tiempo para titular -
el ácido bórico en presencia de fenolftaleína como indicador. La
glicerina ejerce una acción análoga pero es necesario una mayor
cantidad de la misma.

El ácido complejo manitobórico al cual se le atribuye esta
acción, se halla parcialmente disociado en solución, en sus cons
tituyentes :



La formación del complejo es exotérmico, la disociación se
favorece entonces, por una elevación de temperatura.

Según Treadwell y Weiss, la constante de ionización del á-
cido complejo es aproximadamente 7×10^{-6} mientras que la del -
ácido bórico es 6×10^{-10} .

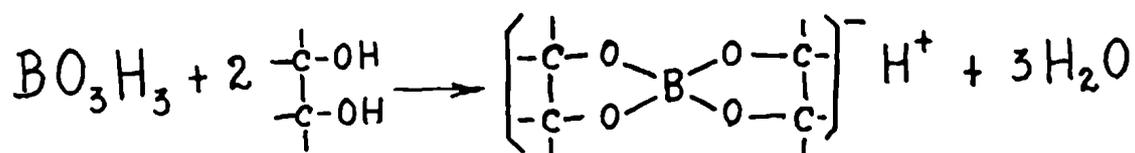
Fox y Gauge han descripto un ácido manitobórico obtenido - cristalizado en solución alcohólica. Según su peso molecular le corresponde la fórmula $C_6H_{15}O_8B$. Este cuerpo estaría formado por la unión de una molécula de manita y de una molécula de ácido bórico, con eliminación de una molécula de agua :



Este complejo se comporta como un cuerpo monoácido.

Magnanini ha demostrado que la conductividad del ácido bórico en solución acuosa puede ser aumentada notablemente en presencia de diferentes hidroxiacidos, estando el oxidrilo alcohólico ó fenólico colocado en posición α á orto con relación al carboxilo.

En los trabajos recientes de Böseken y de sus colaboradores sobre los complejos boroglicólicos, se describen además de las combinaciones entre 1 molécula de glicol y 1 molécula de ácido bórico, complejos cuya estructura puede ser representada por la fórmula siguiente :



Según la teoría de Werner el boro en este complejo tiene un número de coordinación igual a 4. Este ácido y varias de sus sales han sido aisladas.

-----°-----

Sobre la volatilidad del ácido bórico. (6)

Como en el método aquí estudiado se exige la ausencia del CO_2 en la muestra de agua a titular, lo que se consigue por ebullición de la misma en medio ácido, conviene conocer las conclusiones a que han llegado Paul Jaulmes y Mlle. Andréé Gontard estudiando la volatilidad del ácido bórico en soluciones acuosas. Ellas son :

- 1) Independencia de la riqueza del destilado con respecto a la velocidad de destilación.
- 2) Independencia de la riqueza del vapor con respecto a la duración media del mantenimiento previo de la solución bórica a la temperatura de ebullición.
- 3) La presencia de la fase sólida no modifica la volatilidad del ácido bórico.
- 4) La relación de la concentración en ácido bórico del vapor emitido por una solución acuosa de ácido bórico en ebullición, bajo la presión atmosférica, a la concentración de esta solución, es igual a $0,0036 \pm 0,0003$.

Consideremos la última conclusión y situémonos en el caso mas desfavorable. Si tratándose de un agua de bajo contenido en boro debemos concentrarla 10 veces por ejemplo, reduciendo su volumen de 1.000 a 100 ml, se produciría un error (pérdida por volatilización del ácido bórico) del 4 %. Este error se puede prácticamente eliminar, si a una solución de ácido bórico exactamente conocida con la cual se standardizará la solución de Na.OH a emplear, se la somete al mismo procedimiento que a las muestras a titular.

Para evitar esa pérdida de boro por volatilización, se podría concentrar el agua sin acidificarla y luego acidificar

y expulsar el CO_2 por ebullición y agitación. Al no acidificar previamente, como las aguas tienen generalmente un pH mayor de 7,0, se podría introducir algo de anhídrido bórico en la muestra de agua, al ceder el vidrio del vaso este compuesto.

Para poder sacar una conclusión práctica de todo lo dicho anteriormente, se hicieron una serie de ensayos comparativos de la siguiente manera :

Dos volúmenes iguales de una misma muestra de agua, uno previamente acidificado y otro no, se concentraron 10 veces (500 ml se llevaron a 50 ml) y luego se les determinó su contenido en boro.

De los resultados obtenidos se desprende que el material de vidrio empleado (vidrio Pyrex) no cede prácticamente boro.

Resulta mas práctico y es la técnica que aquí se usará, acidificar previamente la muestra de agua y someter al mismo procedimiento la solución de ácido bórico que servirá para estandarizar la solución de Na.OH a emplear.

-----•-----

Métodos de determinación de boro en aguas

Existen tres métodos comunmente usados para la determinación de boro, pero solo uno de ellos es considerado en la actualidad como standard.

1) Método que se basa en la reacción con cúrcuma.

Es una simple determinación ensayada por W.D. Collins de la United States Geological Survey y es más cualitativa que cuantitativa.

Una pequeña cantidad de agua, 10 ml, se acidifica, se agrega 1 ml de una solución alcohólica de cúrcuma y la solución se lleva a sequedad en cápsula de porcelana.

Un color amarillo claro en el residuo indica ausencia de boro, mientras que un color pardo rojizo indica su presencia. La intensidad de la coloración obtenida es proporcional a la cantidad de boro presente.

Se pueden preparar standards en forma similar con conocidas cantidades de boro en agua.

2) Método de Chapin.⁽²⁾

Evapora unos 2.500 ml de agua hasta residuo húmedo, en medio alcalino (Na.OH) y empleando recipiente de cobre.

El residuo se acidifica con ClH concentrado, se agrega 10 g de Cl_2Ca y 50 ml de metanol y luego se destila.

El medio debe mantenerse anhidro pues sinó el boro no destilará cuantitativamente.

El borato de metilo que destila se recoge sobre una solución de Na.OH. El destilado en medio alcalino, se lleva a sequedad y luego se calcina al rojo en recipiente de cobre.

El residuo se disuelve en agua, se hace ácido al rojo de metilo con ClH y se expulsa el CO_2 por ebullición y agitación. Luego se hace alcalino a la fenolftaleína con solución de Na.OH , se lleva a volumen y filtra.

Titulación del ácido bórico :

La solución se lleva con ayuda de ClH ó Na.OH diluidos hasta coloración anaranjado que es el punto neutro para el rojo de metilo y el punto inicial de la titulación.

Se comienza agregando álcali standard hasta viraje de la fenolftaleína (coloración rojiza). Se agrega aproximadamente 1 g de manita y si el color rojizo desaparece, continuar agregando álcali standard hasta que reaparezca la coloración que es el punto final de la titulación.

Se hace un ensayo en blanco exactamente de la misma manera. L.V. Wilcox ensayando este método llega a las siguientes conclusiones :

A) Con respecto a la exactitud del método :

- a) El método parece ser prácticamente cuantitativo cuando se trata de compuestos puros de boro en cantidades no excediendo de 5 mg.
- b) Cuando el boro se agrega a aguas naturales, es posible recuperar el 90-95 % del total de boro presente.

B) Con respecto al error analítico :

De 30 determinaciones duplicadas de muestras de aguas naturales, 24 difieren entre sí en menos de 0,1 ppm y solamente 1 difiere en 0,22 ppm.

Las cantidades de boro tituladas en estas aguas varían entre 0,10 y 2,20 ppm.

Se lo considera un método algo tedioso.

3) Método de Wilcox. (1)

Este método es considerado standard en la actualidad y consiste en una titulación electrométrica del ácido bórico.

Hasta ahora se ha empleado para ello como electrodo indicador, el electrodo de quinhidrona y como electrodo de referencia, el de calomel ó el de cloruro de plata (Ag/AgCl).

Un método colorimétrico debido a Fred J. Foote es el que utiliza rojo fenol como indicador, en lugar del electrodo de quinhidrona. Sin embargo los métodos colorimétricos fallan con aguas coloreadas ó de poco poder "regulador". (3)

La utilización del electrodo de vidrio en sustitución del de quinhidrona, el empleo de azúcar invertido en lugar de manita y el estudio de las posibles interferencias, es el objeto del presente trabajo.

-----•-----

II - Parte práctica.

Determinación de boro en aguas

Método por titulación directa del ácido bórico

Principio del método de L.V. Wilcox. (1°)

El método aquí estudiado consiste esencialmente en lo siguiente :

Una solución más o menos diluida de mezcla de sales - conteniendo boro como ácido bórico, es llevada hasta pH = 7,0; - la solución toma reacción ácida luego del agregado de un polialcohol (manita, glicerina, glucosa, etc.) y la cantidad de álcali standard requerido para alcanzar nuevamente el pH inicial de 7,0 es una medida correcta de su contenido en boro.

Técnica.

1. Reactivos.

- 1.1 - Azul de bromotimol, solución al 0,4 %/cc
- 1.2 - Solución de SO_4H_2 N
- 1.3 - Solución de SO_4H_2 N/50
- 1.4 - Solución de Na.OH N/2 libre de carbonatos
- 1.5 - Solución de Na.OH 0,023 N libre de carbonatos que se standardiza con solución de ácido bórico 1.6
- 1.6 - Solución de ácido bórico. Aproximadamente 2 g de ácido bórico puro se llevan a polvo fino y se secan sobre Cl_2Ca - hasta peso constante.

Se pesan 0,5716 g de ácido bórico y se disuelven en agua destilada, completando luego el volumen hasta 1.000 ml,
1 ml = 0,1 mg B

1.7 - Solución de azúcar invertido.

Preparación del azúcar invertido según B.Gilmour :

3 kg de sacarosa se disuelven en 1 litro de agua destilada y se hierve algunos minutos hasta aclararse (mejor en un recipiente estañado).

Se agregan rápidamente 25 ml de SO_4H_2 3 N y después de agitar de medio a un minuto, la solución se trata con 1,5 litro de agua destilada que contiene 25 ml de Na.OH 3 N; se agita y se enfría.

La solución debe ser neutra (su pH se le determina potenciométricamente), su volumen alcanza alrededor de 4,5 litros y contiene aproximadamente 55 % de azúcar invertido.

El pH de la solución de azúcar invertido no es estable, disminuyendo con el tiempo.

2. Aparatos.

2.1 - Potenciómetro. Es el descrito en el Boletín de Obras Sanitarias de la Nación. (13)

2.2 - Electrodo de referencia. Se utiliza el electrodo de "calomel saturado a 4°C", Leeds y Northrup.

2.3 - Electrodo de potencial dependiente de la concentración de ion hidrógeno de la solución. Se utiliza el electrodo de vidrio, Leeds y Northrup.

2.4 - Agitador mecánico accionado por un motor eléctrico.

2.5 - Microbureta dividida en 0,01 ml.

Modo operatorio.

a) Preparación de la muestra.

En un vaso Pyrex de precipitación de 400 ml se coloca un volumen tal de la muestra de agua (250, 100 ml, etc.) que no contenga - más de 0,5 mg de boro. Se agregan 5 gotas de azul de bromotimol y se acidifica con SO_4H_2 N agregando luego un exceso de 0,5 ml. Se lleva el agua a ebullición agitando para expulsar el CO_2 y luego se concentra a un poco menos de 100 ml.

Una vez fría, la muestra se la hace aproximadamente neutra con solución 1.4 ajustando con solución 1.3. Se completa el volumen a 100 ml y se trasvasa a un vaso Pyrex de precipitación de 250 ml, donde tendrá lugar la titulación.

b) Calibrado del potenciómetro.

Se calibra el potenciómetro con una solución "buffer" de pH 7,0 preparada con soluciones de fosfato monopotásico ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$) y fosfato disódico ($\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Dicha operación se repite al cabo de algunas titulaciones para constatar que el calibrado del aparato no ha variado.

c) Dosaje del ácido bórico.

En la muestra de agua ya preparada se sumergen la parte inferior de los electrodos y la varilla de vidrio del agitador. Se dispone la microbureta de manera que se pueda manejar con comodidad.

Se comienza por agitar la solución y se la lleva a pH = 7,0 por el agregado ya sea de solución 1.3 ó de solución 1.5. Conseguido esto, el pH no debe variar por agitación de la muestra; si le contrario sucediese, se vuelve a ajustar el pH con el agregado de más reactivo. Recién entonces se agregan 10 ml de solución de azúcar invertido.

Si la muestra contiene boro, el pH de la solución descenderá y se la lleva al pH inicial de 7,0 con solución de Na.OH 1.5 previamente standardizada. Se tienen en cuenta los ml de solución 1.5 empleados en la valoración.

Observaciones.

- 1) Cantidades de boro mayores que 0,5 mg en la porción de muestra tomada pueden ser tituladas pero se debe usar una solución de Na.OH más concentrada.
- 2) Si la titulación de las muestras ya preparadas no se hace en el momento, se deben conservar ligeramente ácidas pues si son alcalinas precipitan los hidróxidos de los cationes Zn, Pb, Al, Fe eventualmente presentes en las aguas adsorbiendo algo de ácido bórico y dando resultados bajos.

Si sucediese lo anterior es necesario primero redissolver el precipitado formado en medio ácido y luego neutralizar la muestra y titular.

Harald Schäfer y Adolf Sieverts como trabajan a un pH aproximado de 8,0, alejan de la solución los cationes Zn, Pb, Al, Fe y Ni con oxina y el exceso de reactivo lo precipitan con Mg^{++} .

Teniendo en cuenta la precaución antedicha, no es necesario el empleo de oxina.

ESTUDIO DE LAS POSIBLES INTERFERENCIAS

Todos los ensayos realizados para este estudio, se hicieron siguiendo la técnica general, es decir, expulsando de la solución el CO_2 por ebullición en medio ácido, neutralizando y haciendo la titulación del B una vez llevado el volumen de la solución a 100 ml.

En las titulaciones que aquí figuran, las muestras N^o 1 nos dan el gasto de solución de Na.OH debido a los 10 ml de solución de azúcar invertido que se emplean (valor del ensayo en blanco).

Con las muestras N^o 2 (salvo para el 1er. cuadro) standardizamos la solución de Na.OH 0,023 N.

-----•-----

Influencia de la solución de azul de bromotimol y del anión sulfato.

Se emplearon los reactivos 1.1 y 1.2

Muestra Nº	B.presente mg/l	SO ₄ ⁼ agregado mg/l	Soluc.A.B.T. Nº de gotas	ml Soluc.Na.OH empleados
1	0	0	0	0,02
2	0	240	0	0,02
3	0	240	10	0,02
4	1	240	10	0,37
5	0	480	0	0,02
6	0	480	10	0,02
7	1	480	10	0,37

Los reactivos 1.1 y 1.2 no tienen influencia en el gasto de solución de hidróxido de sodio.

Influencia del anión sulfato.

Se empleó una solución de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{H}$

Muestra Nº	B.presente ng/l	$\text{SO}_4^{\text{--}}$ agregado ng/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado ng/l
1	0	240	0,06	-
2	1	240	0,45	-
3	0	480	0,06	0
4	1	480	0,45	1
5	0	1440	0,06	0
6	1	1440	0,46	1,02
7	0	2400	0,06	0
8	1	2400	0,45	1

El anión sulfato no tiene influencia en las concentra
ciones ensayadas.

Influencia del anión nitrato.

Se empleó una solución de NO_3K

Muestra Nº	B.presente mg/l	NO_3^- agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,05	-
2	1	0	0,44	-
3	0	100	0,05	0
4	1	100	0,44	1
5	0	500	0,05	0
6	1	500	0,44	1
7	0	1000	0,05	0
8	1	1000	0,44	1

Se observa que el anión nitrato no interfiere. Su -
concentración en aguas de bebida no alcanza generalmente a 500
mg/l.

Influencia del anión cloruro.

Se empleó una solución de ClNa

Muestra Nº	B.presente mg/l	Cl ⁻ agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,07	-
2	1	0	0,46	-
3	0	341	0,07	0
4	1	341	0,46	1
5	0	1023	0,07	0
6	1	1023	0,46	1
7	0	1705	0,07	0
8	1	1705	0,46	1
9	0	3410	0,07	0
10	1	3410	0,46	1

El anión cloruro no interfiere.

Influencia del anión silicato.

Se utilizó una solución de silicato de sodio.

Muestra Nº	B.presente mg/l	SiO ₂ agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,04	-
2	1	0	0,43	-
3	0	60	0,04	0
4	1	60	0,43	1
5	0	120	0,04	0
6	1	120	0,43	1
7	2	120	0,83	2,02
8	0	240	0,05	0,02
9	1	240	0,44	1,02

El anión silicato no tiene prácticamente influencia en las concentraciones ensayadas.

Influencia del anión fosfato.

Se usó una solución de $\text{PO}_4 \text{H}_2\text{K}$

Muestra Nº	B.presente mg/l	PO_4^{F} agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,05	-
2	1	0	0,44	-
3	0	1,5	0,05	0
4	1	1,5	0,44	1
5	2	1,5	0,84	2,02
6	0	3	0,05	0
7	1	3	0,43	0,98
8	0	6,1	0,05	0
9	1	6,1	0,43	0,98

No interfieren prácticamente los fosfatos en los ensayos realizados.

La concentración de los mismos en las aguas de bebida es por lo general inferior a 1 mg/l.

El efecto "regulador" del fosfato no hace tan sensible la titulación.

Influencia del catión magnesio.Se usó una solución de $\text{SO}_4 \text{ Mg}$

Muestra Nº	B.presente mg/l	Mg ⁺⁺ agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,05	-
2	1	0	0,44	-
3	0	100	0,05	0
4	1	100	0,45	1,02
5	0	200	0,05	0
6	1	200	0,45	1,02
7	0	300	0,05	0
8	1	300	0,45	1,02

El error constante del 2 % en los datos del B.hallado, puede ser debido a que el error reside en la valoración de la muestra N° 2 con la que se standardiza la solución de Na.OH.

Influencia del catión hierro.

Se utilizó una solución de alumbre de hierro.

Muestra Nº	B.presente mg/l	Fe agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,04	-
2	1	0	0,43	-
3	0	0,5	0,04	0
4	1	0,5	0,43	1
5	0	1	0,04	0
6	1	1	0,43	1
7	0	3	0,03	< 0
8	1	3	0,42	0,98

La cantidad máxima permitida de Fe en aguas de bebida es de 0,3 mg/l.

Influencia del catión calcio.Se usó una solución de Cl_2Ca

Muestra Nº	B.presente mg/l	Ca agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,03	-
2	1	0	0,42	-
3	0	79	0,03	0
4	1	79	0,42	1
5	0	158	0,03	0
6	1	158	0,43	1,02
7	0	237	0,03	0
8	1	237	0,42	1

El catión Ca no interfiere en los ensayos realizados.

Influencia del arsénico.

Se usó una solución de $\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Muestra Nº	B.presente mg/l	As agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,03	-
2	1	0	0,42	-
3	0	1	0,02	< 0
4	1	1	0,40	0,95
5	0	2	0,02	< 0
6	1	2	0,39	0,92

Comienzan a interferir concentraciones de As superiores a 1 mg/l.

El límite tolerado de este elemento en aguas de consumo es 0,15 mg/l.

Influencia del flúor.

Se empleó una solución de fluoruro de sodio.

Muestra Nº	B.presente mg/l	F agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,04	-
2	1	0	0,43	-
3	0	0,5	0,04	0
4	1	0,5	0,43	1
5	0	1	0,04	0
6	1	1	0,43	1
7	0	2	0,04	0
8	1	2	0,43	1
9	2	2	0,82	2

El flúor no interfiere en los ensayos realizados.

Influencia del vanadio.

Se empleó una solución de $\text{VO}_3\text{Na} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Muestra Nº	B.presente mg/l	V agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,04	-
2	1	0	0,43	-
3	0	0,5	0,04	0
4	1	0,5	0,43	1
5	0	1	0,04	0
6	1	1	0,43	1
7	0	2	0,03	< 0
8	1	2	0,42	0,97

No interfiere prácticamente el vanadio en las concentraciones ensayadas. La cantidad tolerada es hasta 0,5 mg/l de V en las aguas de bebida.

Influencia del catión aluminio.

Se empleó una solución de $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Muestra Nº	B.presente mg/l	Al agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,07	-
2	1	0	0,45	-
3	0	1	0,06	< 0
4	1	1	0,45	1

Influencia del catión manganeso.

Se empleó una solución de SO_4Mn

Muestra Nº	B.presente mg/l	Mn agregado mg/l	ml Soluc.Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,08	-
2	1	0	0,46	-
3	0	1	0,07	< 0
4	1	1	0,46	1

Los cationes Al y Mn no interfieren en las concentraciones ensayadas.

Influencia del catión plomo.

Se empleó una solución de $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$

Muestra Nº	B.presente mg/l	Pb agregado mg/l	ml Soluc.Na.CH empleados	B.hallado mg/l
1	0	0	0,08	-
2	1	0	0,46	-
3	0	1	0,08	0
4	1	1	0,46	1

El Pb no interfiere en la concentración ensayada.

Ensayo realizado empleando manita y azúcar invertido.

Para poder comprobar los resultados que se obtienen utilizando manita y azúcar invertido, se hizo el siguiente ensayo : se preparó un agua sintética de la siguiente composición :

Cl ⁻ _____	341 mg/l	As _____	0,2 mg/l
Ca ⁺⁺ _____	118 "	V _____	0,5 "
Mg ⁺⁺ _____	50 "	PO ₄ ⁼ _____	1,2 "
Fe disuelto _____	0,2 "	NO ₃ ⁻ _____	60 "
Al <u>disuelto</u> _____	0,5 "	F ⁻ _____	1 "
		SiO ₂ _____	60 "

A esta agua se le agregó cantidades conocidas de boro.

Para cada titulación se empleó 10 ml de azúcar invertido ó 2 g de manita.

Nº	Muestra	ml empleados	B. presente mg/l	ml Soluc. Na.OH empleados		B. hallado mg/l	
				Azúc. inv.	manita	Azúc. inv.	manita
1	Ag. Dest.	100	0	0,06	0,00	-	-
2	Ag. Dest.	100	1	0,44	0,39	-	-
3	Ag. Sint.	100	0	0,07	0,01	0,02	0,02
4	Ag. Sint.	100	0,5	0,28	0,20	0,58	0,51
5	Ag. Sint.	100	1	0,46	0,39	1,05	1,00
6	Ag. Sint.	100	2	0,82	0,77	2,00	1,97

En ambos casos se obtienen resultados concordantes dentro de los límites del error experimental.

Aplicación del método estudiado para la determinación de boro en muestras de aguas de distintas regiones del país.

Como en la mayoría de las muestras la cantidad de boro nos era desconocida, se hicieron las determinaciones empleando 100 y 250 ml de agua.

También se hicieron ensayos de recuperación de boro, agregando cantidades conocidas de este elemento a esas mismas muestras de aguas.

Nº	Muestras	ml empleados	B.agregado mg/l	ml Soluc. Na.OH empleados	B.hallado mg/l	B.recuperado. %
1	agua destilada.	250	0	0,05	-	-
2	agua destilada.	250	0,4	0,42	-	-
3	agua consumo Capital	250	0	0,05	0	-
4	agua consumo Capital	250	0,08	0,12	0,07	88
5	agua consumo Capital	250	0,16	0,18	0,14	88
6	agua consumo Capital	250	0,32	0,33	0,30	94

Nº	Muestras	ml empleados	B.agregado mg/l	ml Soluc. Na.OH empleados	B.hallado mg/l	B.recuperado. %
1	agua destilada.	250	0	0,07	-	-
2	agua destilada.	250	0,4	0,44	-	-
3	agua <u>Río de la Plata.</u> (filtrada)	100	0	0,08	0,03	-
4	agua <u>Río de la Plata.</u> (filtrada)	250	0	0,11	0,04	-
5	agua <u>Río de la Plata.</u> (filtrada)	250	0	0,11	0,04	-
6	agua <u>Río de la Plata.</u> (filtrada)	250	0,4	0,48	0,44	100
1	agua destilada.	250	0	0,07	-	-
2	agua destilada.	250	0,4	0,44	-	-
3	agua <u>pozo Capital</u>	100	0	0,21	0,38	-
4	agua <u>pozo Capital</u>	250	0	0,43	0,39	-
5	agua <u>pozo Capital</u>	250	0	0,43	0,39	-
6	agua <u>pozo Capital</u>	250	0,4	0,82	0,81	103

Nº	Muestras	ml empleados	B.agregado mg/l	ml Soluc. Na.OH empleados	B.hallado mg/l	B.recupe rado. %
1	agua destilada.	250	0	0,08	-	-
2	agua destilada.	250	0,4	0,47	-	-
3	<u>Rosario de la Frontera</u> (pozo)	100	0	0,53	1,15	-
4	<u>Rosario de la Frontera</u> (pozo)	250	0	1,21	1,16	-
5	<u>Rosario de la Frontera</u> (pozo)	250	0	1,21	1,16	-
6	<u>Rosario de la Frontera</u> (pozo)	250	0	1,21	1,16	-
7	<u>Rosario de la Frontera</u> (pozo)	100	1	0,93	2,18	101
1	agua destilada.	250	0	0,10	-	-
2	agua destilada.	250	0,4	0,48	-	-
3	<u>Esquíú</u> (pozo)	100	0	0,47	0,97	-
4	<u>Esquíú</u> (pozo)	250	0	1,02	0,97	-
5	<u>Esquíú</u> (pozo)	250	0	1,03	0,98	-
6	<u>Esquíú</u> (pozo)	250	0,4	1,42	1,39	101

Nº	Muestras	ml empleados	B.agregado ng/l	ml Soluc. Na.OH empleados	B.hallado ng/l	B.recu perado %
1	agua desti- lada.	250	0	0,08	-	-
2	agua desti- lada.	250	0,4	0,45	-	-
3	<u>Mar del Pla-</u> <u>ta.</u> (pozo)	100	0	0,25	0,46	-
4	<u>Mar del Pla-</u> <u>ta.</u> (pozo)	250	0	0,50	0,45	-
5	<u>Mar del Pla-</u> <u>ta.</u> (pozo)	250	0	0,50	0,45	-
6	<u>Mar del Pla-</u> <u>ta.</u> (pozo)	250	0,4	0,85	0,83	98

Nº	Muestras	ml empleados	B.agregado mg/l	ml Soluc. Na.OH empleados	B.hallado mg/l	B.recupe rado. %
1	agua desti- lada.	250	0	0,10	-	-
2	agua desti- lada.	250	0,4	0,48	-	-
3	<u>Puerto Ma- dryn.</u> agua de río	250	0	0,10	0	-
4	<u>Puerto Ma- dryn.</u> agua de río	250	0,4	0,48	0,4	100
5	<u>Paso de los Libres.</u> (pozo)	250	0	0,12	0,02	-
6	<u>Paso de los Libres.</u> (pozo)	250	0,4	0,51	0,43	102
1	agua desti- lada.	250	0	0,05	-	-
2	agua desti- lada.	250	0,4	0,44	-	-
3	<u>Pergamino</u> (pozo)	250	0	0,63	0,59	-
4	<u>Pergamino</u> (pozo)	250	0,4	1,03	1,00	101

Nº	Muestras	ml empleados	B.agregado mg/l	ml Soluc. Na.OH empleados	B.hallado mg/l	B.recupe rado. %
1	agua desti- lada.	250	0	0,06	-	-
2	agua desti- lada.	250	0,4	0,45	-	-
3	<u>Vicente Ló- pez.</u> (pozo)	250	0	0,46	0,41	-
4	<u>Vicente Ló- pez.</u> (pozo)	250	0,4	0,85	0,81	100
1	agua desti- lada.	250	0	0,09	-	-
2	agua desti- lada.	250	0,4	0,47	-	-
3	<u>Bragado</u> (pozo)	250	0	0,44	0,37	-
4	<u>Bragado</u> (pozo)	250	0,2	0,63	0,57	100

Nº	Muestras	ml empleados	ml Soluc. Na.OH empleados	B.hallado mg/l
1	Agua destilada	100	0,02	-
2	Agua destilada + 1 mg/l B	100	0,42	-
3	<u>Río Gallegos</u> (pozo)	100	0,04	0,05
4	<u>Río Gallegos</u> (pozo)	250	0,08	0,06
5	<u>Mercedes</u> (San Luis) agua de río	100	0,06	0,10
6	<u>Mercedes</u> (San Luis) agua de río	250	0,14	0,12
7	<u>Mendoza</u> (Río Blanco)	100	0,02	0
8	<u>Mendoza</u> (Río Blanco)	250	0,02	0
9	<u>Córdoba</u> (Río Cuarto)	100	0,03	0,03
10	<u>Córdoba</u> (Río Cuarto)	250	0,07	0,05
1	Agua destilada	100	0,08	-
2	Agua dest.+ 1 mg/l B	100	0,47	-
3	<u>Río Negro</u> (pozo)	500	0,57	0,25
4	<u>Río Negro</u> (pozo)	100	0,17	0,23
5	<u>Catamarca</u> (Recreo) (pozo)	500	1,42	0,69

Conclusiones

L.V. Wilcox recomienda su método electrométrico para aguas de bajo contenido en fosfatos y silicatos.

Si la concentración de fosfatos es mayor que algunos mg/l, Standard Methods indica precipitarlos con nitrato de plomo y el exceso de plomo con carbonato de sodio.

El método de titulación potenciométrica con electrodo de vidrio presenta sobre los restantes métodos empleados en la determinación de boro, las siguientes ventajas :

a) Sobre los métodos colorimétricos.

Los métodos colorimétricos proporcionan resultados solo aproximados ($\pm 0,1$ de pH) y en algunos casos su aplicación resultaría imposible como ser en aguas coloreadas ó turbias.

También estas determinaciones son afectadas por la presencia de coloides (error de proteínas) y por la concentración de sales (error de sal).

El electrodo de vidrio puede emplearse con cualquier solución acuosa y sus determinaciones tienen una aproximación de $\pm 0,05$ de pH.

b) Sobre el método original de Wilcox que emplea electrodo de quinhidrona.

En el estudio aquí realizado empleando electrodo de vidrio, se comprobó que tanto el anión fosfato como el anión silicato aún en concentraciones superiores a las que pueden comúnmente encontrarse en las aguas de bebida, no interfieren en el dosaje de boro.

Según Kolthoff aún la misma quinhidrona interferría en la titulación del ácido bórico.

c) Sobre el método de Chapin.

El método potenciométrico se realiza con una técnica mas sencilla y rápida que el método de destilación.

Wilcox y Foote al comparar las determinaciones hechas por el método de destilación y el directo, demostraron que el método de titulación directa dá resultados ligeramente más altos que el método de destilación y que con este último solo se recupera el 90-95 % del boro agregado a muestras de aguas.

En los ensayos de recuperación aquí realizados, se obtienen resultados con un error del $\pm 3 \%$, cuando se agrega de 0,4 a 1 mg/l de B.

Con respecto al error analítico, los datos que hemos obtenido empleando volúmenes iguales ó diferentes de una misma muestra de agua, son muy concordantes entre sí, difiriendo como máximo en 0,02 mg/l para concentraciones de hasta 1 mg/l de boro.

-----•-----

- BIBLIOGRAFIA -

- 1.- L.V. Wilcox. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4 (1932).
- 2.- L.V. Wilcox. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 2 (1930).
- 3.- Fred J. Foote. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4 (1932).
- 4.- Ray L. Derby. Methods of Testing and Significance of Boron in water. J.A.W.W.A. 28 (1936).
- 5.- Milton Levy and Edward A. Doisy. The reation of borate and sugars. J. Biol. Chem. 84 (1929).
- 6.- Paul Jaulmes and Andrée Gontard. Volatility of boric acid. Bull. Soc.Chim. 4 (1937).
- 7.- Benjamin L. Murray. Standards and Test for Reagent and C.P. Chemicals. Second Edition.
- 8.- Paul Pascal. Traité de Chimie Minérale. Tome IV.
- 9.- Wilfred W. Scott. Standard Methods of Chemical Analysis. Fifth Edition.
- 10.- Standard Methods for the examination of Water and Sewage. 1936.
- 11.- Werner Hiltner. Práctica del análisis potenciométrico. 1936.
- 12.- R. Vanossi. La determinación del pH mediante el electrodo de vidrio. Chemia Núm. 86-87.
- 13.- Bengolea D.J. y González Pocard A. Boletín O.S.N. 4. 604 1940.
- 14.- Lawrence T. Fairhall. Toxic Contaminants of Drinking Water. Public Works 72. N° 6, 24 (1941)