

Tesis de Posgrado

Determinación de mínimas cantidades de boro

Douce, Emilio A. E.

1946

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:

Douce, Emilio A. E.. (1946). Determinación de mínimas cantidades de boro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0416_Douce.pdf

Cita tipo Chicago:

Douce, Emilio A. E.. "Determinación de mínimas cantidades de boro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0416_Douce.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DETERMINACION DE MINIMAS CANTIDADES DE BORO

Trabajo de tesis para optar al título de:

DOCTOR EN QUIMICA

Presentado por:

-Basal 16

EMILIO A.B. DOUCE

1946

•

**Al Doctor Reinaldo Vanossi, Profesor de Química Anal
lítica Cuantitativa del Doctorado en Química de la Facultad de
Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, que me ha dirigido en est
te trabajo, ruego acepte mi agradecimiento por sus provechosas
enseñanzas, que servirán de norma en mi vida de estudio.-**

Deseo dejar constancia de mi agradecimiento al Profesor Doctor Regelio A. Trelles, por las facilidades que me ha proporcionado para efectuar este trabajo en los laboratorios de la repartición que dirige, en la Administración Nacional del Agua, y por los consejos que paternalmente me ha prodigado.-

Al Profesor Doctor Daniel J. Bengolea, Sub Director de dichos laboratorios, mi reconocimiento por las atenciones recibidas en todo momento.-

A mis jefes y compañeros, que directa o indirectamente han facilitado mi tarea, les agradezco cordialmente.-

INTRODUCCION

El boro, cuyo peso atómico es 10,82 se halla extendido en la corteza terrestre en una proporción que no pasa del 0,001 %; no se encuentra al estado libre, sino combinado, formando numerosos compuestos naturales, siendo los más frecuentes el ácido bórico: BO_3H_3 , llamado a veces sassolita; larderellita: $(\text{B}_5\text{O}_8)_2 (\text{NH}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; borax: $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; borocrocoíta: $\text{B}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{Ca} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; colemanita: $\text{B}_6\text{O}_{11}\text{Ca}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; boronatrocalcita: $\text{B}_3\text{O}_9\text{NaCa} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; boracita: $2\text{B}_8\text{O}_{15}\text{Mg}_3 \cdot \text{Al}_2\text{Mg}$; encontrándose yacimientos en numerosas regiones, como ser: California, Asia Central (Persia, Turkestán, Tíbet, Cachemira) Asia Menor, América del Sud (Norte de la Argentina y Chile y regiones vecinas al Perú y Bolivia).--

En cuanto a su descubrimiento, se hizo casi simultáneamente en 1808, en Francia por Gay-Lussac y Thénard y en Inglaterra por Davy.--

Pequeñas cantidades de boro se hallan en las cenizas de muchos vegetales y animales, así como en los suelos y aguas, conteniendo el agua de mar alrededor de 0,2 g por metro cúbico. Respecto a la influencia que en el orden biológico pueda ocasionar al organismo humano la ingestión de aguas conteniendo boro, podemos decir que es casi nula, dada la cantidad de este elemen

to en las aguas potables, que en la mayoría de los casos no pasa de 2 a 3 p.p.m. Como dato ilustrativo observaremos que autores americanos aceptan valores relativamente altos para aguas de bebida; ejemplo: Goudy que da el valor de hasta 30 p.p.m. Resalta enormemente con lo anterior la influencia marcada que tiene este elemento, ya sea contenido en el suelo o en las aguas de riego, sobre la vida y crecimiento de muchos vegetales; tan es así que el departamento de Agricultura de los Estados Unidos de Norteamérica ha hecho una clasificación de los vegetales según la tolerancia de estos para el boro, la que se cita a continuación:

- I. Plantas sensibles: especies del género Citrus y en particular el limonero: 0,5 mg/l de B es la dosis máxima tolerada en aguas de riego. 1 mg/l de B produce perjuicios acumulándose en las hojas y provocando la desfoliación del vegetal. 3 mg/l de B producen perjuicios más graves y la muerte del vegetal.-
- II. Plantas semitolerantes: Si la concentración de B oscila entre 10 y 15 mg/l, son severamente dañados los cereales, el olivo y el algodón.-
- III. Plantas tolerantes: llegando la concentración de B a 25 mg/l, ó más, se hace sentir su toxicidad sobre algunas hortalizas, como ser acelgas, cebollas y zanahorias.-

FOFRA

DETERMINACION DE MINIMAS CANTIDADES DE BORO

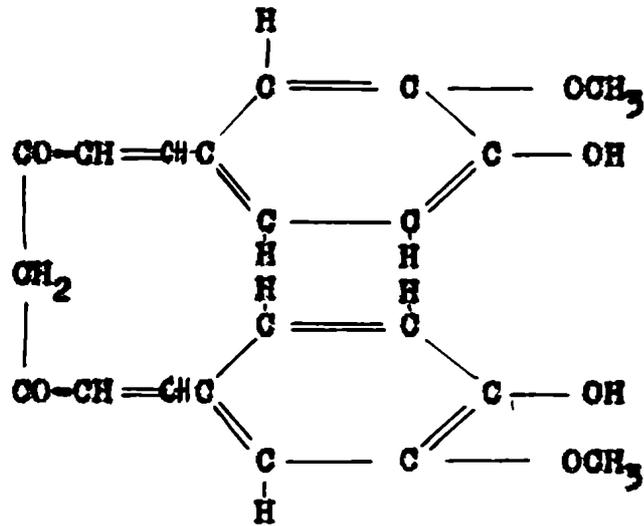
De los métodos usuales para determinar boro tenemos - los que emplean la cúrcuma y la quinizarina, siendo este último molesto, pues hay que emplear SO_4H_2 de una concentración elevada (alrededor del 90 %); nos proponemos estudiar el primero.-

La reacción entre el boro y la cúrcuma se traduce en la aparición de una coloración roja que es la empleada para demostrar este elemento.-

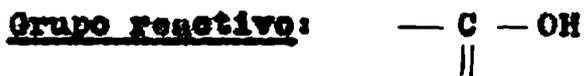
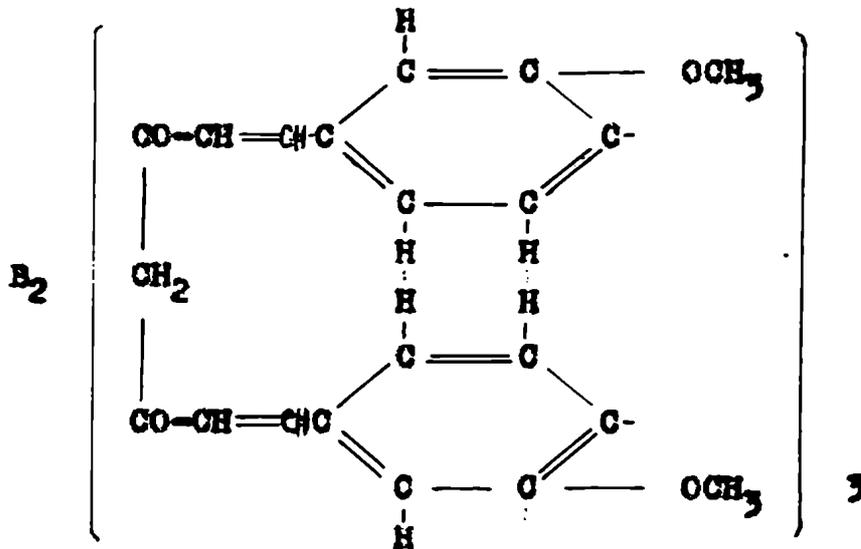
La curcumina es una sustancia de color amarillo anaranjado, de aspecto cristalino, que funde a 183°C . Es soluble en soluciones alcalinas, alcohol etílico y en ácido acético glacial es ligeramente soluble en sulfuro de carbono y en éter etílico, siendo insoluble en ligroína y en agua. Con el berilio y con el magnesio da lacas de color amarillo al rojo.-

Su fórmula es: 1,7-bis (4 hidroxí-3-metoxí fenil) - 1,6-heptadieno 3,5-diona, transformándose por acción del ácido bórico su color amarillo, en rosocianina de color rojo, que vira al azul verdoso por agregado de álcalis, siendo este cambio de color específico.-

Curcuma:



Complejo de color rojo:



ESTUDIO DEL METODO DE BERTRAND Y AGULHON

Este método se basa en comparar la longitud de la mancha producida en el extremo libre de una tira de papel de óxuro - ma sumergida en una solución conteniendo boro, con una escala - preparada en la misma forma, conteniendo cantidades conocidas de boro.-

Preparación de la solución patrón: para calcular el - PM del BO_3H_3 se usaron los siguientes pesos atómicos : B : 10,81
O : 15,995; H : 1,001.-

PM BO_3H_3 : 61,80

Se disuelve 0,5716 g de BO_3H_3 en agua destilada en re - cipientes de cobre y se completa a 1 litro. Esta solución contie - ne 0,1 mg de B por mililitro.-

Preparación de los papeles de óxuro: previamente se prepara la tintura de óxuro; para ello se lavó primero el pol - vo de óxuro, agregándole una cierta cantidad de agua y agitan - do de tanto en tanto, y luego se pasó a un Buchner y se completó el lavado, secando luego la óxuro en una estufa con circula - ción de aire a 75°C.-

Luego se pesó 1 g, se le agregaron 100 ml de alcohol

etílico, se agitó de tanto en tanto y se filtró a las 24 horas, obteniéndose tintura de cúrcuma al 1 % que se guardó en frasco - color caramelo.-

Para preparar el papel reactivo se debe tomar un pa - pel de filtro de grano uniforme, al que se lo moja con la tintura sumergiéndolo en un cristalizador, luego se escurre bien y se deja secar; es conveniente tomarlo por los extremos y hacerlo gi - rar mientras se evapora el alcohol, para que quede uniformemente repartido el colorante; a pesar de esto, en los bordes se nota - una mayor concentración de cúrcuma. Se termina el secado manteniend - do el papel entre dos hojas de papel de filtro durante unas 24 ho - ras, luego de lo cual se lo puede cortar; es conveniente recortar alrededor de la hoja una banda de unos 2 cm de ancho y desechar - la, pues allí la concentración del reactivo no es uniforme. Lue - go se cortan tiras de 45 mm por 3 mm y se guardan al abrigo de - la luz.-

Preparación de los tipos: Por dilución de la solución patrón se prepara la siguiente escala:

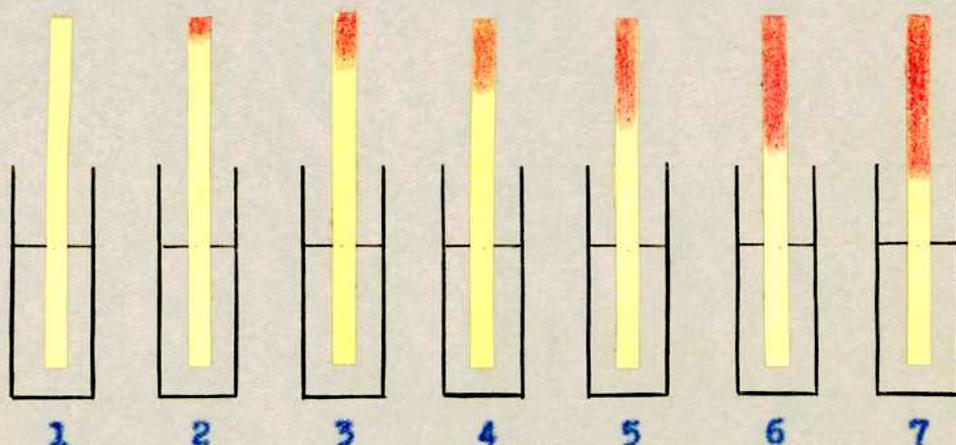
| | <u>mg B/ml</u> |
|--------|----------------|
| 1..... | 0,0000 |
| 2..... | 0,0005 |
| 3..... | 0,001 |
| 4..... | 0,005 |
| 5..... | 0,01 |
| 6..... | 0,05 |
| 7..... | 0,1 |

6

Esta escala se hace en pequeños tubos de 10 x 30 mm, li
bres de boro. Luego se agrega a cada tubo 4 gotas de ClH (1;1,5)
y se lleva al volumen de 1,5 ml por una marca en el tubo. Se de-
be homogeneizar bien el contenido de cada tubo, girando circularme
nte la gradilla o haciendo uso de una varillita de vidrio. Se
coloca a continuación el papel de cúrcuma; cada tira se sumerge
hasta una profundidad de 15 mm, la que se mantiene fija pues se
adhiera al vidrio.-

Para que aparezca la escala se pone la gradilla en -
una estufa a 37°C durante 3 horas, o si no, se la deja a la tem-
peratura ambiente durante 20-24 horas. Luego de varios ensayos -
se observó que se obtienen mejores resultados con el segundo pro-
cedimiento; la escala es más uniforme, los colores más netos y -
el ensayo en blanco no da vestigios de boro; en el otro caso sí.

Se ha obtenido la siguiente escala:



Se ensayaron las siguientes modificaciones:

Variando el volumen desde 1 ml a 2,5 ml no se modifica la escala resultante.-

Variando, la concentración del ácido desde el agregado de 1 gota de ClH (1 : 1,5) hasta llegar a 4 gotas de ClH concentrado, la escala resultante es análoga en todos los casos. Se hizo la siguiente prueba: luego de leer una serie de tipos, se sacaron las tiras de papel, se completó el volumen para compensar el agua evaporado y se colocó nuevo papel reactivo y se observó a las 20 horas; se obtiene una escala igual a la anterior. Esto indica que la mancha en el extremo de la tira debida al B presente allí, sólo es una fracción de la cantidad de B que contiene la solución; por lo tanto es más conveniente emplear un método en que la cantidad total de B que se halle en solución entre en la reacción coloreada.-

ESTUDIO Y MODIFICACIONES SOBRE EL
METODO PROPUESTO POR J.A.MAFTEL (1)

Se basa en la coloración que se obtiene cuando se hace evaporar una mezcla de ClH y oxálico con solución alcohólica de ódrouma en presencia de boro; el residuo que aparece teñido en rojo se extrae con alcohol etílico y se lleva a un volumen determinado, que depende de la escala que se utilice.-

Reactivos: Mezcla ácida. Se prepara en el momento que se va a emplear. Se usaron las siguientes concentraciones: 2 ml de ClH concentrado y 8 ml de ácido oxálico, solución saturada; 4 ml de ClH y 6 ml de solución saturada ácido oxálico; 6 ml de ClH y 4 ml solución saturada de ácido oxálico (Se produce un precipitado cristalino que se disuelve calentando algo la solución).-

La solución de tintura de ódrouma al 1 % preparada como se indica en el caso anterior, se diluye para tener soluciones al 0,5 % y al 0,25 %.-

Alcohol etílico.-

Solución standard de ácido bórico.-

Preparación de la escala. Se coloca en capsulitas la cantidad de solución de BO_3H_3 para obtener los tipos y se diluye hasta 5 ml con agua destilada. Se evapora con el baño maría hirviente hasta sequedad; luego se sacan y se dejan enfriar a la temperatura ambiente; igualmente con el baño maría que se deja enfriar hasta $55\pm 5^\circ\text{C}$.-

Una vez el residuo frío se le agrega la mescla ácida, y con una varilla de vidrio se revuelve para que haya un contacto bien uniforme. Luego se agregan 2 ml de solución de óxido y se vuelve a homogeneizar bien, después de lo cual se dejan las cápsulas en el baño maría a $55\pm 5^\circ\text{C}$ hasta sequedad.-

Se retiran luego y se extraen añadiendo 2 ml de alcohol etílico que se deja caer por las paredes para reunir el precipitado, pues, a veces, trepa hasta el borde; éste se disuelve removiendo con una varilla con goma y se pasa al tubo de comparación; otros dos lavados de la cápsula, en igual forma, con alcohol etílico al 95 %, son suficientes.-

Luego se lleva a volumen; se emplearon aquí 15 ml.-

Se comparó en tubos de ensayo de 15 x 150 mm, marcados a 10 y 15 ml.-

Se efectuaron los siguientes ensayos:

Ensayo I

| Muestra nº | Boro presente | g |
|------------|---------------|---|
| 1 | 0 | |
| 2 | 0,5 | |
| 3 | 1 | |
| 4 | 2 | |
| 5 | 5 | |
| 6 | 10 | |

Se agregó 1 ml de la mescla ácida (2 ml de ClH y 8 ml de ácido oxálico) y 2 ml de cúrcuma al 1 %. La escala se aprecia bien observándola lateralmente, pues a través de la columna líquida los últimos tipos no se diferencian; tienen color rojo muy intenso.-

Ensayo II

| Muestra nº | Boro presente | g |
|------------|---------------|---|
| 1 | 0 | |
| 2 | 0,5 | |
| 3 | 1 | |
| 4 | 2 | |

Se agregó 0,5 ml de mezcla ácida (2 ml de ClH y 8 ml de ácido oxálico) y 1 ml de cúrcuma al 1 %. Luego de desecar se agregó otro ml de cúrcuma y se llevó de nuevo al baño maría. Se observa que los residuos trepan. La escala obtenida no es uniforme.-

Ensayo III. En este ensayo se agregaron 2 ml de cúrcuma al 1 % de una sola vez. La escala obtenida se aprecia bien.-

Ensayo IV. Ahora se modifica la cantidad de mezcla ácida; se agrega 1 ml (2 ClH y 8 ácido oxálico) y luego 2 ml de cúrcuma al 1 %. El precipitado no trepa; la escala no es uniforme.-

Ensayo V. Se repite el ensayo III con menores cantidades de boro:

| Muestra nº | Boro presente | g |
|------------|---------------|---|
| 1 | 0 | |
| 2 | 0,3 | |
| 3 | 0,6 | |
| 4 | 0,9 | |
| 5 | 1,2 | |
| 6 | 1,5 | |
| 7 | 1,8 | |

Luego de desecar se agregó 0,5 ml de mezcla ácida - (2 +8) y 2 ml de cúrcuma al 0,5 %.-

La escala obtenida es uniforme pero hay dificultad en diferenciar los tres últimos términos; presentan un color rojo - muy intenso.-

Ensayo VI. El ensayo anterior, agregando 1 ml de mezcla ácida presenta una escala semejante pero con tonos más intensos.-

Ensayo VII. Se repite el ensayo V dejando evaporar a la temperatura ambiente; a las 24 horas queda un residuo siruposo, que se deseca al baño maría. La escala obtenida es algo turbia y semejante a la anterior.-

Ensayo VIII. Se varía la proporción de la mezcla ácida. Se agrega 0,5 ml (4 ClH y 6 de ácido oxálico) y 2 ml de cúrcuma al 0,25 %. La escala se observa bien; poca diferencia entre los dos últimos términos.-

Ensayo IX. Igual al anterior pero empleando cúrcuma - al 0,5 %; poca diferencia entre los tres últimos términos.-

Ensayo X. Ahora se emplea 1 ml de mezcla ácida (2 ClH

y 8 ácido oxálico, solución saturada) y 2 ml de tintura de cúrcuma al 0,25 %.- La escala se nota bien.-

Ensayo XI. Como en el ensayo anterior, pero con 0,5 ml de mezcla ácida. Es la mejor escala de todos los ensayos.-

Ensayo XII. Mezcla ácida (6 ClH y 4 ácido oxálico, solución saturada). Se agrega 1 ml y 2 ml de cúrcuma al 0,25 %. La escala no es uniforme.-

Ensayo XIII. Igual que el anterior, pero con 0,5 ml de mezcla ácida; se nota menor sensibilidad. Son casi iguales los dos primeros tipos.-

Ensayo XIV. Se usa ahora mezcla ácida de 4 partes de ClH y 6 de ácido oxálico, solución saturada y 2 ml de cúrcuma al 25 %. Se hicieron tres ensayos, agregando:

- a) 0,5 ml de mezcla ácida
- b) 1 " " " "
- c) 2 " " " "

Se obtuvieron resultados aceptables en el segundo caso, es decir, 1 ml de mezcla ácida.-

Ensayo XV. Como en el ensayo anterior, pero usando cúrc-

cuma al 0,5 %. En un caso, a) con 0,5 ml de mesela ácida; y en -
otro, b) con 1 ml. Se prefiere la escala que contiene 0,5 ml de
mesela ácida.-

Ensayo XVI

| <u>Muestra nº</u> | <u>Boro presente, g</u> |
|-------------------|-------------------------|
| 1 | 0 |
| 2 | 0,15 |
| 3 | 0,3 |
| 4 | 0,6 |
| 5 | 0,9 |
| 6 | 1,2 |
| 7 | 1,5 |
| 8 | 1,8 |

Se empleó 0,5 ml de mesela ácida (2 ClH + 8 de ácido -
oxálico) y 2 ml de cúrcuma al 0,25 %.-

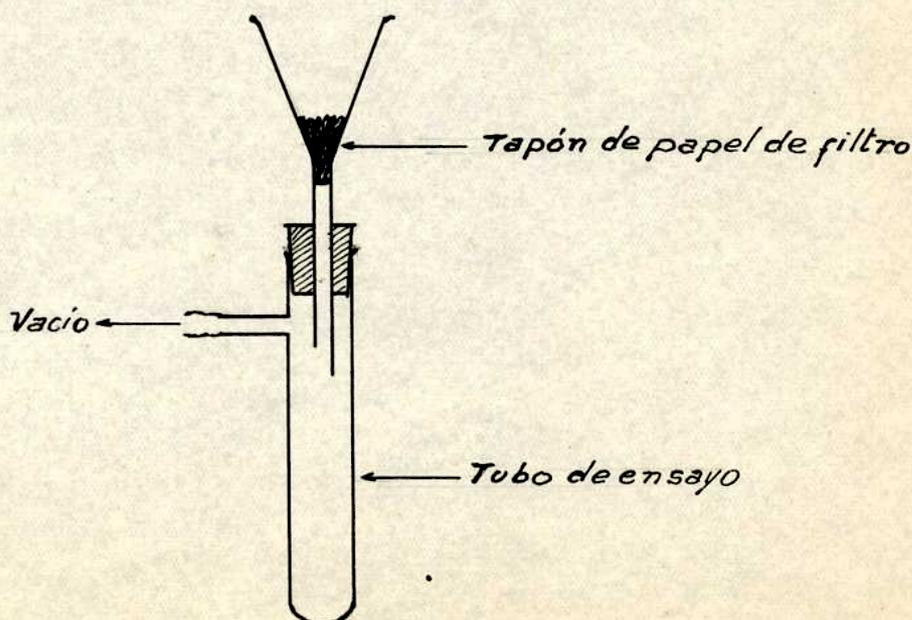
Ensayo XVII. Usando 2 ml de cúrcuma al 0,125 %; se ob-
tiene una buena escala empleando cúrcuma al 0,25 % y no con cúrc-
uma al 0,125 %.-

El inconveniente que se nota en los ensayos realizados
es la dificultad en la lectura de los tres últimos tipos, que es
engorrosa observándose a través de la columna líquida, pues hay
que comparar entre sí colores rojos muy intensos. En cambio se -

distinguen bien por observación lateral sobre un fondo blanco. -- Otra forma ensayada es diluir 2 ml de cada tipo a 15 ml con alcohol etílico, y obtener una nueva escala, de tonos más pálidos, -- donde todos los tipos se pueden apreciar perfectamente observándolos a través de la columna líquida.--

Todos los ensayos que siguen se hicieron agregando 0,5 ml de la mezcla ácida, compuesta de 8 ml de solución saturada de ácido oxálico y 2 ml de ClH concentrado; y 2 ml de tintura de -- cúrcuma al 0,25 %.--

Algunas veces, debido a la menor solubilidad de las sa les agregadas, en el alcohol etílico, luego de hacer la extrac -- ción se obtuvo una escala opalescente o turbia; a veces, con el agregado de 1 ó 2 ml de agua destilada fué suficiente para clari -- ficarla. De lo contrario es necesario filtrarla con el siguiente dispositivo:



ENSAYOS PARA COMPROBAR LA PERDIDA DE BORO AL EVAPORAR

Se evaporó 5 ml de la solución de BO_3H_3 conteniendo las siguientes cantidades de boro:

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------|---|-------|------|------|------|
| Microgramos de B: | 0 | 0,075 | 0,15 | 0,30 | 0,60 |

La técnica, igual que en los casos anteriores.-

Se hicieron 4 series:

- I. Solución de BO_3H_3 sin ningún agregado.-
- II. Se alcalinizó cada tipo con 4 gotas de solución HONa , 0,05 N.-
- III. Se acidificó agregando 3 gotas de ClH (1 : 25).-
- IV. " " " 4 " " SO_4H_2 , 0,05 N.-

Se halló que las series I y II son iguales, por lo tanto, no hay pérdida de boro al evaporar.-

En cambio, en las series III y IV todos los tipos son iguales al cero; ha habido pérdida total de boro.-

ENSAYOS ALCALINIZANDO CON Ho. K

Evaporando 5 ml de solución de BO_3H_3 conteniendo las siguientes cantidades de B:

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------|---|------|------|------|------|------|
| Microgramos de B: | 0 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,30 | 0,60 |

Dos series:

I. Solamente solución BO_3H_3 .-

II. Agregando 0,2 ml de solución HOK W/100.-

Ambas series se observaron bien, siendo la segunda ligeramente más intensa; nos indicaría esto que en la primera hay una pequesísima pérdida de B.-

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------|---|------|------|------|------|------|
| Microgramos de B: | 0 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,30 | 0,60 |

3 series:

I. Solución HO_3H_3 .-

II. Agregando 0,2 ml de solución No.K N/100.-

III. " 1 " " " " "

Se comprueba que a mayor cantidad de álcali agregado, las intensidades aumentan, siendo la de la serie III mayor que la de la serie II, y ésta, a su vez, mayor que la de la serie I. Ej.: el tipo I, de la III (tipo 0) es igual al tipo 3 de la serie I (0,1 microgramo de B).-

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 |
|-------------------|---|------|-----|
| Microgramos de B: | 0 | 0,05 | 0,1 |

6 series:

I. Solución de HO_3H_3 .-

II. Agregando 0,05 ml de solución No.K N/100.-

III. " 0,1 " " " " "

IV. " 0,2 " " " " "

V. " 1 " " " " 0,1 ml al 1%

VI. " 1 " " " " " y 0,2 ml

solución No.K N/100.-

I, II, III y IV: Se observa que a mayor cantidad de álcali la coloración es mayor. Igual resultado en V y en VI.-

Se pensó que el álcali contuviera boro. Se hizo el siguiente ensayo empleando papel de óxido de cobalto y "viola" de 10 x 30 mm.-

- 1) 2 ml de ClH concentrado.-
- 2) 1 ml ClH concentrado + 1 ml H₂O
- 3) 0,5 " " " + 1,5 " " } Ensayos en blanco.-
- 4) 0,5 ml de Ho.K N/100 + 0,5 ml ClH concentrado.-
- 5) 1 " " " " + " " " "
- 6) 1,5 " " " " + " " " "
- 7) 1,5 " " " " " " " "

En todos los papeles se obtiene una mancha semejante, que indica vestigios de B, comprobándose así que el álcali no contiene una cantidad apreciable de boro.-

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------|---|------|-----|
| Microgramos de boro:... | 0 | 0,05 | 0,1 |

6 series:

- I. Solución de BO_3H_3 .--
- II. Agregando 0,2 ml de solución Ho.K N/100.--
- III. " 0,4 " " " " "
- IV. " 0,6 " " " " "
- V. " 1 " sol. Ho.K N/100 y 0,6 ml mescla ác.
- VI. " 2 " " " " " " " " "

Se observa que a mayor cantidad de álcali las series -
intensifican sus coloraciones.-

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------|---|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Microgramos de B: | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |

2 series:

I. Solución BO_3H_3 .--

II. Agregando 0,2 ml de solución Ho.K N/100.--

Serie II. Tipo nº 1 (0 microg. de B) es igual al tipo nº 3 (0,1 microg. B) de la serie I.-

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------|---|-----|-----|-----|
| Microgramos de B: | 0 | 0,1 | 0,4 | 0,8 |

3 series:

- I. Solución de BO_3H_3 .-
- II. Agregando 0,2 ml de solución Ho.K N/100.-
- III. Solución "Borax" ($\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$; 10 H_2O).-

Se observa que: las series I y III son iguales (la III es ligeramente más clara). La serie II aparece más coloreada.-

De los datos que anteceden se deduce que no hay pérdida de boro en las condiciones en que se han realizado los ensayos, y como se obtienen iguales resultados, tanto con solución de BO_3H_3 como de "Borax", para los ensayos sucesivos se usará solución de "Borax" ($\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$; 10 H_2O).-

INFLUENCIA DE LOS Cl^-

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 |
|-------------------|---|------|-----|
| Microgramos de B: | 0 | 0,05 | 0,5 |

Series:

- I. Solución BO_3H_3 .-
- II. Solución "Borax".-

| | | | | | |
|------|------------------|---|----------|-----------------|---------|
| III. | Solución "Borax" | y | 100 mg/l | Cl ⁻ | (Cl Na) |
| IV. | " | " | 250 " | " | " |
| V. | " | " | 100 " | " | (Cl K) |
| VI. | " | " | 250 " | " | " |

Serie I y II, iguales.-

Los 6 tipos 0, iguales.-

Los tipos 0,05 y 0,5 de III y V: iguales, pero menos intensos que los de II.-

Los tipos 0,05 y 0,5 de IV y VI: iguales y coincidentes con los de III y V.-

Por la baja solubilidad de los Cl⁻ empleados, en el alcohol, las escalas son turbias; se clarificaron agregando a todos los tipos 2 ml de H₂O.-

| Muestra nº | 1 | 2 | 3 |
|-------------------|---|------|-----|
| Microgramos de B: | 0 | 0,05 | 0,5 |

Series:

I. Solución BO₃H₃.-

II. " " y 100 mg/l Cl⁻ (Cl K).-

III. Solución $B_2O_3H_2$.-

Igual resultado que en el caso anterior, es decir, empleando solución "Borax".-

INFLUENCIA DEL Cl K

| Muestra nº | B presente Microg | Cl ⁻ agreg. mg/l | B hallado Microg. |
|---------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| 1 | 0 | 50 | 0 |
| 2 | 0,05 | 50 | 0,05 |
| 3 | 0,1 | 50 | 0,05 |
| 4 | 0,2 | 50 | 0,15 |
| 5 | 0,4 | 50 | 0,3 |
| 6 | 0,6 | 50 | 0,4 |
| 7 | 0,8 | 50 | 0,6 |
| 8 | 1,0 | 50 | 0,8 |
| ... | | | |
| 1 | 0 | 100 | 0 |
| 2 | 0,05 | 100 | 0,05 |
| 3 | 0,1 | 100 | 0,05 |
| 4 | 0,2 | 100 | 0,15 |
| 5 | 0,4 | 100 | 0,3 |
| 6 | 0,6 | 100 | 0,4 |
| 7 | 0,8 | 100 | 0,6 |
| 8 | 1,0 | 100 | 0,8 |

| Muestra n ^o | B presente Microg | Cl ⁻ agreg. mg/l | B. hallado Microg |
|---------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| 1 | 0 | 250 | 0 |
| 2 | 0,05 | 250 | 0,05 |
| 3 | 0,1 | 250 | 0,05 |
| 4 | 0,2 | 250 | 0,15 |
| 5 | 0,4 | 250 | 0,3 |
| 6 | 0,6 | 250 | 0,4 |
| 7 | 0,8 | 250 | 0,6 |
| 8 | 1,0 | 250 | 0,8 |
| -- | | | |
| 1 | 0 | 500 | 0 |
| 2 | 0,05 | 500 | 0,05 |
| 3 | 0,1 | 500 | 0,05 |
| 4 | 0,2 | 500 | 0,15 |
| 5 | 0,4 | 500 | 0,2 |
| 6 | 0,6 | 500 | 0,4 |
| 7 | 0,8 | 500 | 0,5 |
| 8 | 1,0 | 500 | 0,7 |

Se empleó solución "Borex" ($B_4O_7Na_2 \cdot 10 H_2O$). Se observa que la cantidad de boro hallada varía poco cuando la concentración del Cl K se hace diez veces mayor.--

INFLUENCIA DEL SO_4Na_2

| Muestra nº | B agreg. Microg | SO_4^{m} agreg. mg/l | B hallado Microg. |
|---------------|--------------------|---|----------------------|
| 1 | 0 | 25 | 0 |
| 2 | 0,05 | 25 | 0,05 |
| 3 | 0,1 | 25 | 0,1 |
| 4 | 0,2 | 25 | 0,2 |
| 5 | 0,4 | 25 | 0,4 |
| 6 | 0,6 | 25 | 0,6 |
| 7 | 0,8 | 25 | 0,7 |
| 8 | 1,0 | 25 | 0,9 |
| -- | | | |
| 1 | 0 | 50 | 0 |
| 2 | 0,05 | 50 | 0,05 |
| 3 | 0,1 | 50 | 0,05 |
| 4 | 0,2 | 50 | 0,1 |
| 5 | 0,4 | 50 | 0,3 |
| 6 | 0,6 | 50 | 0,4 |
| 7 | 0,8 | 50 | 0,6 |
| 8 | 1,0 | 50 | 0,7 |

| Nuestra n ^o | B agreg. Microg | SO ₄ ^m presente mg/l | B hallado Microg. |
|---------------------------|--------------------|---|----------------------|
| 1 | 0 | 100 | 0 |
| 2 | 0,05 | 100 | 0,05 |
| 3 | 0,1 | 100 | 0,05 |
| 4 | 0,2 | 100 | 0,1 |
| 5 | 0,4 | 100 | 0,3 |
| 6 | 0,6 | 100 | 0,4 |
| 7 | 0,8 | 100 | 0,6 |
| 8 | 1,0 | 100 | 0,7 |
| -- | | | |
| 1 | 0 | 250 | 0 |
| 2 | 0,05 | 250 | 0 |
| 3 | 0,1 | 250 | 0,05 |
| 4 | 0,2 | 250 | 0,05 |
| 5 | 0,4 | 250 | 0,15 |
| 6 | 0,6 | 250 | 0,4 |
| 7 | 0,8 | 250 | 0,4 |
| 8 | 1,0 | 250 | 0,4 |

A todas las muestras se les agregó 2 ml de agua destilada. Se nota que si la concentración de SO₄^m pasa de los 100 mg/l, la pérdida de boro es considerable.--

INFLUENCIA DE CLORUROS Y SULFATOS

| Muestra nº | B presente Microg. | Cl ⁻ agreg. mg/l | SO ₄ ⁼⁼ agreg. mg/l | B hallado. Microg. |
|---------------|-----------------------|--------------------------------|--|-----------------------|
| 1 | 0 | 50 | 50 | 0 |
| 2 | 0,1 | 50 | 50 | 0,07 |
| 3 | 0,5 | 50 | 50 | 0,4 |
| 4 | 1,0 | 50 | 50 | 0,6 |
| | | -- | | |
| 1 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 2 | 0,1 | 100 | 100 | 0,07 |
| 3 | 0,5 | 100 | 100 | 0,4 |
| 4 | 1,0 | 100 | 100 | 0,6 |
| | | -- | | |

INFLUENCIA DE LOS NO₃⁻

(Se empleó solución de NO₃K)

| Muestra nº | B presente Microg. | NO ₃ ⁻ agreg. mg/l | B hallado Microg. |
|---------------|-----------------------|---|----------------------|
| 1 | 0 | 50 | 0 |
| 2 | 0,05 | 50 | 0 |
| 3 | 0,1 | 50 | 0 |
| 4 | 0,2 | 50 | 0,05 |
| 5 | 0,4 | 50 | 0,1 |
| 6 | 0,6 | 50 | 0,2 |
| 7 | 0,8 | 50 | 0,3 |
| 8 | 1,0 | 50 | 0,5 |
| -- | | | |
| 1 | 0 | 25 | 0 |
| 2 | 0,05 | 25 | 0,05 |
| 3 | 0,1 | 25 | 0,05 |
| 4 | 0,2 | 25 | 0,15 |
| 5 | 0,4 | 25 | 0,3 |
| 6 | 0,6 | 25 | 0,4 |
| 7 | 0,8 | 25 | 0,5 |
| 8 | 1,0 | 25 | 0,7 |

Por los datos que anteceden se nota que los NO₃⁻ influyen considerablemente.-

INFLUENCIA DEL ANION SILICATO

(Se empleó una solución de silicato de sodio)

| Muestra n nº | B presente Microg. | SiO ₂ agreg. mg/l | B hallado.- Microg. |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------|
| 1 | 0 | 45 | 0,05 |
| 2 | 0,1 | 45 | 0,1 |
| 3 | 0,5 | 45 | 0,5 |
| 4 | 1,0 | 45 | 0,9 |
| -- | | | |
| 1 | 0 | 90 | 0,05 |
| 2 | 0,1 | 90 | 0,1 |
| 3 | 0,5 | 90 | 0,5 |
| 4 | 1,0 | 90 | 0,9 |

Se agregó 1 ml de agua a todos los tipos.--

INFLUENCIA DEL FLUOR

(Se empleó una solución de F Na)

| Muestra nº | B presente Microg | F agreg. mg/l | B hallado Microg. |
|---------------|----------------------|------------------|----------------------|
| 1 | 0 | 1 | 0,05 |
| 2 | 0,1 | 1 | 0,12 |
| 3 | 0,5 | 1 | 0,55 |
| 4 | 1,0 | 1 | 1,1 |

--

| | | | |
|---|-----|---|------|
| 1 | 0 | 2 | 0,05 |
| 2 | 0,1 | 2 | 0,12 |
| 3 | 0,5 | 2 | 0,55 |
| 4 | 1,0 | 2 | 1,1 |

--

El límite tolerado en aguas de consumo es de 1 mg/l de

Fluor.-

INFLUENCIA DEL ARSENICO

(Se empleó una solución de $\text{As O}_4\text{H Na}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

| Muestra nº | B present. Microg | As. agreg. mg/l | B hallado Microg |
|---------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 0 | 1 | 0 |
| 2 | 0,1 | 1 | 0,1 |
| 3 | 0,5 | 1 | 0,5 |
| 4 | 1,0 | 1 | 1,0 |

El límite de arsénico tolerado para aguas de consumo .
es de 0,15 mg/l.-

INFLUENCIA DEL VANADIO

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

| Muestra nº | B presente Microg | V agreg. mg/l | B hallado. Microg. |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0 | 2 | 0 |
| 2 | 0,1 | 2 | 0,07 |
| 3 | 0,5 | 2 | 0,4 |
| 4 | 1,0 | 2 | 0,8 |

--

El límite tolerado es de 0,50 mg/l de vanadio en aguas de consumo.-

INFLUENCIA DEL CATION CALCIO

(Se empleó una solución de Cl_2Ca)

| Muestra nº | B presente Microg | Ca agreg. mg/l | B hallado Microg |
|---------------|----------------------|-------------------|---------------------|
| 1 | 0 | 50 | 0 |
| 2 | 0,1 | 50 | 0,05 |
| 3 | 0,5 | 50 | 0,4 |
| 4 | 1,0 | 50 | 0,8 |
| -- | | | |
| 1 | 0 | 100 | 0 |
| 2 | 0,1 | 100 | 0,05 |
| 3 | 0,5 | 100 | 0,5 |
| 4 | 1,0 | 100 | 1,0 |
| -- | | | |
| 1 | 0 | 150 | 0 |
| 2 | 0,1 | 150 | 0,05 |
| 3 | 0,5 | 150 | 0,5 |
| 4 | 1,0 | 150 | 1,2 |

INFLUENCIA DEL CATIONE MAGNESIO

(Se empleó una solución de 30_4Mg)

| Muestra nº | B. presente Microg | Mg agreg. mg/l | B hallado Microg |
|---------------|-----------------------|-------------------|---------------------|
| 1 | 0 | 25 | 0 |
| 2 | 0,1 | 25 | 0,05 |
| 3 | 0,5 | 25 | 0,4 |
| 4 | 1,0 | 25 | 0,8 |
| | | -- | |
| 1 | 0 | 50 | 0 |
| 2 | 0,1 | 50 | 0,05 |
| 3 | 0,5 | 50 | 0,3 |
| 4 | 1,0 | 50 | 0,7 |
| | | -- | |
| 1 | 0 | 100 | 0 |
| 2 | 0,1 | 100 | 0,05 |
| 3 | 0,5 | 100 | 0,3 |
| 4 | 1,0 | 100 | 0,7 |

INFLUENCIA DEL CATION HIERRO

(Se empleó una solución de alumbre de hierro)

| Muestra nº | B presente Microg | Fe agreg. mg/l | B hallado Microg. |
|---------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| 1 | 0 | 2 | 0 |
| 2 | 0,1 | 2 | 0 |
| 3 | 0,5 | 2 | 0,5 |
| 4 | 1,0 | 2 | 0,6 |

-.-

El límite tolerado en aguas de bebida es de 0,5 mg/l.

INFLUENCIA DEL CATION PLOMO

(Se empleó una solución de $(NO_3)_2 Pb$)

| Muestra n ^o | B presente Microg | Pb agreg. mg/l | B hallado Microg |
|---------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|
| 1 | 0 | 1 | 0 |
| 2 | 0,1 | 1 | 0,05 |
| 3 | 0,5 | 1 | 0,4 |
| 4 | 1,0 | 1 | 0,8 |

--

El límite tolerado en aguas de consumo es de 0,05 mg/l

APLICACION DEL METODO ESTUDIADO PARA LA DETERMINACION DE BORO EN DISTINTAS MUESTRAS DE AGUA DE BEBIDA

El volumen de agua a emplear depende de la cantidad de boro que contenga la muestra; se ensayó tomando: 1) 2,5 y 5 ml, según los casos

| Procedencia | Residuo mg/l. | Cl ⁻ mg/l | SO ₄ ⁼⁼ mg/l | NO ₃ ⁻ mg/l | Volumen empleado ml | Boro agregado Microg | Boro hallado Microg. | Error % | Contenido de boro mg/l. |
|---------------------------|---------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------|-------------------------|
| 1) Capital (Cons.) | 128 | 9 | 46 | 1 | 2,5 | - | 0,05 | - | 0,02 |
| " | " | " | " | " | " | 0,4 | 0,5 | 11 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,6 | 0,7 | 7 | - |
| " | " | " | " | " | 5 | - | 0,15 | - | 0,03 |
| " | " | " | " | " | " | 0,2 | 0,4 | 14 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,4 | 0,6 | 9 | - |
| 2) R. de la Plata (Filt.) | 170 | 7 | 11 | 1 | 2,5 | - | 0,15 | - | 0,06 |
| " | " | " | " | " | " | 0,2 | 0,4 | 14 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,4 | 0,6 | 9 | - |
| " | " | " | " | " | 5 | - | 0,2 | - | 0,04 |
| " | " | " | " | " | " | 0,2 | 0,4 | 0 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,4 | 0,7 | 16 | - |
| Catamarca (Pozo) | 200 | 5 | 5 | 5 | 1 | - | 0,1 | - | 0,1 |
| " | " | " | " | " | - | 0,5 | 0,6 | 0 | - |

| Procedencia | Residuo mg/l | Cl ⁻ mg/l | SO ₄ ^{="} mg/l | NO ₃ ⁻ mg/l | Volumen emplead. ml | Boro Agreg. Microg Microg. | Boro hallado Microg. | Error % | Contenido de boro mg/l. |
|--------------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------|-------------------------------|
| 4) Catamarca (pozo) | 200 | 5 | 5 | 5 | 5 | - | 0,5 | - | 0,1 |
| " | " | " | " | " | " | 0,5 | 0,9 | 10 | - |
| 5) Bragado (Cons.) | 678 | 72 | - | 8 | 1 | - | 0,4 | - | 0,4 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,6 | 0 | - |
| 6) Rfo Cuarto (Cons.) | 188 | 4 | - | 1 | 2,5 | - | 0,2 | - | 0,08 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,4 | 0 | - |
| " | " | " | - | " | 5 | - | 0,4 | - | 0,08 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,5 | 16 | - |
| 7) Sra Martin (Masa) (Pozo) | 964 | 88 | - | 1 | 1 | - | 0,2 | - | 0,2 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,4 | 0 | - |
| 8) San Rafael (Masa) (Pozo) | 744 | 114 | - | 1 | 1 | - | 0,05 | - | 0,05 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,3 | 20 | - |
| 9) La Rioja (Cons.) | 417 | 34 | - | 17 | 2,5 | - | 0,9 | - | 0,36 |
| 10) Chilecito (Pozo) | 258 | 16 | - | 3 | 2 | - | 0,3 | - | 0,15 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,5 | 0 | - |
| " | " | " | - | " | 5 | - | 0,6 | - | 0,12 |

| Procedencia | Residuo mg/l | Cl ⁻ mg/l | SO ₄ ⁼ mg/l | NO ₃ ⁻ mg/l | Volumen emplado ml | Boro agreg. Microg | Boro hallado Microg. | Error % | Contenido de boro mg/l. |
|----------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|------------|-------------------------------|
| 10) Chilecito (Poso) | 417 | 34 | - | 17 | 2,5 | 0,2 | 0,7 | 12 | - |
| 11) S.del Estero.- | 413 | 48 | - | 0 | 2 | - | 0,4 | - | 0,2 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,6 | 0 | - |
| " | " | " | - | " | 5 | - | 0,8 | - | 0,16 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,9 | 10 | - |
| 12) Jujuy.- | 124 | 2 | - | 1 | 2,5 | - | 0,15 | - | 0,06 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 0,4 | 14 | - |
| " | " | " | - | " | " | 0,4 | 0,7 | 27 | - |
| " | " | " | - | " | 5 | - | 0,3 | - | 0,06 |
| 13) C. del Monte.- | 118 | 3 | 6 | 1 | 2,5 | - | 0,2 | - | 0,08 |
| " | " | " | " | " | " | 0,2 | 0,4 | 0 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,2 | 0,4 | 0 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,4 | 0,7 | 16 | - |
| 14) Córdoba (Coma.) | 34 | 3 | 11 | 1 | 2,5 | - | 0,1 | - | 0,04 |
| " | " | " | " | " | " | 0,2 | 0,3 | 0 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,4 | 0,5 | 0 | - |
| " | " | " | " | " | 5 | - | 0,2 | - | 0,04 |

| Procedencia | Residuo mg/l | Cl ⁻ mg/l | SO ₄ ⁼⁼ mg/l | NO ₃ ⁻ mg/l | Volumen empleado ml | Boro agreg. microg | Boro hallado microg | Error % | Contenido de boro mg/l |
|----------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|------------|------------------------------|
| 15) Escuela - Arroyo | 78 | 1 | 5 | 1 | 2,5 | - | 0 | - | 0 |
| " | " | " | " | " | " | 0,2 | 0,2 | 0 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,4 | 0,4 | 0 | - |
| " | " | " | " | " | 5 | - | 0 | - | 0 |
| 16) Bapedrado - Pozo | 420 | 2 | 6 | 1 | 245 | - | 0,5 | - | 0,2 |
| " | " | " | " | " | " | 0,2 | 0,7 | 0 | - |
| " | " | " | " | " | " | 0,4 | 0,9 | 0 | - |
| 17) Bufino - Pozo.- | 621 | 57 | - | 3 | 1 | - | 0,9 | - | 0,9 |
| " | " | " | - | " | " | 0,2 | 1 | 9 | - |
| 18) Tandil.- | 529 | 48 | 9 | 60 | 2,5 | - | 0,7 | - | 0,28 |
| 19) Br:gado.- | 678 | 72 | - | 8 | 2,5 | - | 0,9 | - | 0,36 |
| 20) V.Maria (Pozo).- | 455 | 19 | 54 | 1 | 1 | - | 0,7 | - | 0,7.- |

CONCLUSIONES

Se estudian dos métodos colorimétricos para la determinación del boro, el primero de los cuales⁽¹⁾ se abandonó por ser poco sensible, pues había poca diferencia entre los primeros tipos de la escala, la longitud de la mancha no era proporcional a la cantidad de boro contenido, y para tener resultados mejores era preciso esperar 24 horas.-

En cuanto al otro método⁽²⁾, se lo pudo aplicar para la determinación de boro en aguas con contenido salino bajo, habiéndose observado en los ensayos preliminares para determinar la influencia de las posibles interferencias, que ella es considerable; debido a ello se destilará el boro como borato de metilo en las aguas más mineralizadas.-

En cuanto a la menor cantidad de boro detectable, que en el otro método era de 0,5 microgramos, con este método se llegó a determinar bien 0,1 microgramo, pudiéndose observar también el tipo conteniendo 0,05 microgramo.-

En cuanto a la coloración de los tipos que se diferencian de 0,2 en 0,2 microgramos, es bien definida y gradual desde el amarillo tipo cero hasta el rojo tipo conteniendo 1 microgramo.-

Se diferencia de los otros métodos para dosar boro en

(1) Mét. de Bertrand y Agulhon.-

(2) " " J. A. Naftel.-

aguas, en el volumen empleado de ésta, que es de hasta 5 ml; en cambio el método de Chapín evapora unos 2.500 ml, luego destila el boro como borato de metilo que recoge sobre solución de HONa , a continuación deseca y calcina. Disuelve con agua el residuo y expulsa el CO_2 por ebullición y por último valora el ácido bórico; como vemos, es un método muy laborioso. El método considerado standard es el de Wilcox por valoración electrométrica, debiéndose concentrar el agua a analizar hasta algo menos de 100 ml y privarla de CO_2 , haciéndose luego el dosaje del ácido bórico.-

Mientras que en el estudio aquí realizado, empleando volúmenes pequeños (5 ml) los errores son mayores que usando los otros métodos (se está dentro de los errores aceptados en los métodos colorimétricos) en cambio permite realizar un número grande de determinaciones simultáneamente y en menos tiempo.

Este trabajo se continuará estudiando la destilación del boro de las aguas como borato de metilo y comparando con los datos obtenidos sin destilar.-

Emilia H. E. Lopez

BIBLIOGRAFIA

- 1) Wilfred W. Scott - Standards Methods of Chemical Analysis - Fifth Ed.-
- 2) Paul Pascal. - Traité de Chimie Minérale - tome IV.-
- 3) Snell and Snell. - Colorimetric Methods of Analysis.-
- 4) John H. Yoe. - Photometric Chemical Analysis.-
- 5) G. Bertrand and H. Agulhon. - Bull. Soc. Chim. 4 (1910-)
- 6) F. Feigl. - Spots Test.-
- 7) Mellan. - Organic Reagents in Inorganic Analysis.-
- 8) Paul Yaulmes y André Gontard. - Sur la volatilité de l'acide borique. Bull. Soc. Chim. (1937).-
- 9) J. A. Raggio. - Método electrométrico para la determinación de boro en aguas.-
- 10) J. A. Haftel. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. (1939).-
- 11) The Analyst. - Crecimiento de las plantas con concentraciones tóxicas de boro. 60, 489 (1935).-