



UAEM | Universidad Autónoma del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 055/2014

Toluca, México, 17 de enero de 2014

**P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES
ROCIO LOPEZ JAIMES
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

FIRMA

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRESIDENTE

Dra. Patricia Balderas Hernández
SECRETARIO

Dra. María Teresa Ramírez Silva
PRIMER VOCAL

Dra. Gabriela Roa Morales
SEGUNDO VOCAL

Dra. Nelly Ma. de la Paz González Rivas
TERCER VOCAL

M. en C.a. María Magdalena García Fabila
SUPLENTE

Dra. en Verónica Martínez Miranda
SUPLENTE

Handwritten signatures of the jury members on lines.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"

Antunez
M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p.Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Diseño y caracterización de un electrodo selectivo a
boro para su cuantificación en aguas contaminadas**

TESIS

**Que para obtener el grado de Maestra en Ciencias
Ambientales**

presenta

Q. Rocio López Jaimes

Dirigida por:

Dra. Patricia Balderas Hernández

Dra. María Teresa Ramírez Silva

Dra. Gabriela Roa Morales



Toluca. México. Enero 2014.

A Sofia Ileana,

Alegría de mis días, tranquilidad de mis noches,

ardua, constante y dulce misión.

*Quin ōctlamati, noyōllo
niccaqui in cuīcatl,
niquitta in xōchitl
¡Māca in cuetlahuia in Tlālticpac!*

*Al fin comprendí, mi corazón
escuchó el canto,
veo las flores
¡Que no marchiten en la Tierra!*

-Nezahualcōyotl

AGRADECIMIENTOS

Al **Gran Espíritu**, presente en todo cuanto existe, por mostrarme y abrirme los caminos.

A **Lucía y Antonio**, origen y pilares de mi vida.

A la doctora **Paty Balderas**, por todo su apoyo, por confiar en mí, por su paciencia ante las dificultades, por sus consejos académicos y personales, por siempre estar dispuesta a brindarme su ayuda con una sonrisa.

A la doctora **Tere Ramírez** alma de este proyecto y a la doctora **Gaby Roa**, por ayudarme siempre que lo necesité, por su amistad y confianza.

A la doctora **Verónica Miranda**, a la maestra **Magdalena García Fabila** y a la doctora **Araceli Amaya**. Por sus consejos y enseñanzas.

A mi hermano **Toño**, porque sus pasos lo han llevado a ser ejemplo en mi vida. A **Javier y Sonia**, por su cariño y apoyo, como mis hermanos y tíos de Sofía.

Al **Dr. Giaan Arturo Álvarez** por sus consejos en este sencillo y a la vez complicado mundo de los electrodos selectivos. Por su amistad a lo largo de tantos años.

A **Marco Antonio Cuenca** por haber compartido parte de esta travesía, con su amistad y paciencia.

A mis compañeros en este reto: **Luz, Gaby, Ta bo, Elena, Blanquita, Dianita, Alex, Vania, Jaque, Kike, Tati, Deii, Karla, Gerardo, Martín, Lupita, Sofi, Arturo, Xochi e Isabel**; por su apoyo y compañerismo. Les deseo lo mejor a todos.

A la banda del CCIQS: **Coco, Sandy, Dianita, Tere, Paty, Efra, Lula, Luz, Maye, Ever, Marco, Gabriel, Lulú, Michel**. Su gusto por el trabajo en el laboratorio, su compañía dentro y fuera del CCIQS enriquecieron esta aventura y su buena onda me ayudó en los momentos difíciles.

A **Pedro Ibarra**, porque a pesar de la distancia y los desacuerdos, sé que puedo contar con su apoyo.

Al **CONACyT** por la beca otorgada para que este proyecto fuera posible.

Índice

Abstract	7
Resumen.	8
Introducción.	9

Capítulo I

Generalidades

1.1. Contaminación del agua	12
1.2. Contaminación con boro	13

Marco Teórico

1.3. Boro	15
1.4. Boro en plantas	17
1.5. Boro en humanos	21
1.6. Detección de boro	22
1.7. Electroodos selectivos	25
1.7.1. Potencial de los electroodos selectivos	27
1.7.2. Determinación de un analito usando electroodos selectivos	28
1.8. Azometina-H	30
1.9. Justificación	33
1.10. Hipótesis	33
1.11. Objetivo General	34
1.12. Objetivos específicos	34

Capítulo 2

Metodología

2.1. Estudio de estabilidad de azometina-H y el complejo azometina-H/boro	38
2.2. Elaboración de electroodos	39
2.3. Pruebas de difusión de la azometina-H de los electroodos composite	41
2.4. Evaluación de la respuesta y optimización de los electroodos composite de AzH	42
2.4.1. Acondicionamiento de electroodos	43
2.4.2. Evaluación de la respuesta de los electroodos a valores de pH de 7, 10 y 10.5	44
2.4.2.1. pH 7	44

2.4.2.1.1. Adición capa de glutaraldehído	45
2.4.2.2. pH 10	46
2.4.2.3. pH 10.5	46
2.4.3. Pruebas de selectividad para electrodos composite 3 % de AzH	47
2.5. Determinación de la zona para toma de muestras	47

Capítulo 3

Resultados

3.1. Artículo enviado a revista de divulgación científica.	51
3.2. Discusión general	71
3.3. Conclusiones	73
Referencias	74

Anexos

Anexo A. Estudio de estabilidad de la azometina-H y del complejo azometina-H/boro	79
Anexo B. Prueba difusión de azometina-H	84
Anexo C. Obtención de ecuación para método de adición patrón a partir de ecuación de potencial de celda potenciométrica	92
Anexo D. Evaluación de la respuesta pontenciométrica de electrodos con capa de glutaraldehído.	95
Anexo E. Análisis de muestras usando norma NMX-AA-063-SCFI-2001.	97
Anexo F. Métodos de remoción de Boro	103
Anexo G. Voltamperometría	106
Anexo H. Determinación de boro en aguas naturales, residuales y residuales tratadas norma NMX-AA-063-SCFI-2001	109

ABSTRACT

Boron is widely distributed in the earth's crust but in trace amounts. Since the 1920's the boron importance for the development of plants is known, but in the last 20 years the study of this element and its mode of action in plants, animals and humans have taken greater height. To date the effects of deficiency or excess of boron in plants and some animals are well known. In humans risk assessments for exposure to boron were carried, indicating significant damage depending on the concentration and exposure time. This project presents an alternative option for boron analysis using the potentiometric method, which is feasible, inexpensive, simple, fast and with good sensitivity and selectivity. In addition, no large volumes of solutions are required and therefore waste generation is minimal.

Composite electrodes with different azomethine-H composition (3% and 5%) were elaborated. The potentiometric response of the electrodes was evaluated when the different variables such as composition, conditioning of the electrodes and pH of the working solution are modified. The 3 % azomethine-H electrodes showed a better response to changes in boron concentration within the range of 0.00108 to 10.811 mg B / L. Boron concentration in samples of a polluted river was determined.

RESUMEN

El boro se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre pero en pequeñas cantidades. Desde los años 1920's se sabe la importancia que tiene para el desarrollo de las plantas, pero es en los últimos 20 años que el estudio de este elemento y su modo de acción sobre plantas, animales y humanos han tomado mayor auge. Hasta hoy se conocen bien los efectos que la deficiencia o el exceso de boro tienen sobre las plantas y algunos animales. En humanos se han realizado evaluaciones de riesgo por exposición a boro, que indican daño significativo dependiendo de la concentración y tiempo de exposición.

Este proyecto presenta una opción alternativa de análisis de boro mediante el método potenciométrico, el cuál es factible, de bajo costo, sencillo, rápido, con buena sensibilidad y selectividad. Otra ventaja es que requiere de poco volumen de soluciones y por lo tanto la generación de residuos es baja.

Se elaboraron electrodos composite con diferente composición de azometina-H (3 % y 5 %). Se evaluaron las respuestas potenciométricas obtenidas con estos electrodos, así como el efecto que tienen el acondicionamiento y el pH de la solución de trabajo, sobre dicha respuesta. Los electrodos al 3 % de azometina-H presentaron una mejor respuesta ante los cambios de concentración de boro, dentro de un intervalo de 0.00108-10.811 mg B/L.

Se determinó la concentración de boro en muestras de un cuerpo de agua contaminado.

INTRODUCCIÓN

El boro es un metaloide semiconductor y se encuentra principalmente en el mineral bórax y en menor proporción en rocas, aguas subterráneas y superficiales. Su concentración en la corteza terrestre puede aumentar debido a fuentes antropogénicas (EPA, 2004).

Es considerado uno de los siete micronutrientes esenciales para las plantas y por ello es importante, para la producción agrícola, que tanto suelo como agua de riego tengan cantidades adecuadas de boro. Por otro lado, una excesiva cantidad de boro puede ser perjudicial para los cultivos, especialmente para aquellos que son sensibles a este elemento (Ayers & Westcot, 1985). El agua contaminada con boro es también un potencial riesgo para la salud de los humanos (Cortes, 2011; Velázquez, 2011). Es necesario hacer un monitoreo de la cantidad de boro presente en los suelos de cultivo y agua de riego, así como en el agua destinada al consumo humano. Es recomendable un método que sea sensible, de bajo costo, sencillo y que además permita hacer la determinación en campo.

Sin embargo, la espectrofotometría UV-Vis es el método comúnmente utilizado para la determinación de boro; aunque es relativamente sencillo y económico, es muy probable que se presenten problemas de interferencia con otros iones y baja sensibilidad (López, 1993; Harp, 1997). Una mejor opción es el uso de técnicas electroquímicas, usando para esto un electrodo selectivo a boro.

Los electrodos selectivos a iones (ESI) son dispositivos electroquímicos que utilizan una membrana selectiva como elemento de reconocimiento. Las interacciones que ocurren entre

dicha membrana y los iones en la solución a analizar son interpretadas como una diferencia de potencial electroquímico entre el electrodo selectivo y un electrodo de referencia. Este potencial, conocido como potencial de membrana, está relacionado con la actividad de los iones, lo cual nos permite conocer la concentración del compuesto a determinar (analito) Las características de la membrana determinan el comportamiento de los ESI (Lindner & Pendley, 2013; Harris, 2007; Álvarez, 1997)

Este proyecto tiene el propósito de elaborar y optimizar un electrodo selectivo a boro, utilizando el compuesto azometina – H como elemento de reconocimiento, con el fin de poder determinar boro en cuerpos de agua contaminados.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. Contaminación del agua

La contaminación de nuestros principales recursos naturales, agua, suelo y aire, ha ido en incremento desde que el hombre comenzó a tener cada vez más poder para transformar su entorno. A la par de los avances científicos y tecnológicos, encontramos el daño a nuestro entorno. En el caso del agua, su gran capacidad de disolución es esencial para el desarrollo de la vida, y al mismo tiempo la hace susceptible a una gran cantidad de sustancias que alteran su pureza. Actualmente los contaminantes químicos del agua abarcan una gran cantidad de desechos de origen antropogénico provenientes de las industrias, de productos utilizados en la agricultura, productos químicos domésticos y desechos radioactivos (Becerril, 2009).

La American Chemical Society, en su registro del Chemical Abstracts Service 2004, menciona casi 23 millones de sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, de las cuales un tercio están comercialmente disponibles y sólo un cuarto están reguladas por algunos países. Debido a esta gran cantidad de sustancias, de las limitaciones en cuanto a recursos y tiempo, de la metodología analítica aplicada y los límites de detección de los instrumentos; es difícil llegar a obtener por completo la composición química de una muestra ambiental (Becerril, 2009)

El incremento de sustancias tóxicas, hace necesario desarrollar nuevos métodos analíticos o mejorar los ya existentes; proponer mecanismos de tratamiento del agua, así como establecer y/o renovar los límites permisibles de las sustancias que más representen daño, tomando en

cuenta el uso al que vaya destinada el agua (consumo humano, industrial, agrícola, pecuario, preservación de flora y fauna, etc.) (Rodier, 1998).

En el caso de agua para riego hay que tener en cuenta principalmente sus características químicas. Otros aspectos a tener en cuenta son la tolerancia de los cultivos a las sales, las propiedades y manejo del suelo, las condiciones climatológicas y de pH. Los principales contaminantes que afectan la calidad del agua para riego son el exceso de sales (sodio, carbonatos, cloruros, boro) y de microorganismos.

La demanda de agua para consumo agrícola ha ido en aumento, no así las fuentes disponibles de agua. Se ha recurrido a los depósitos subterráneos, pozos, presas y aguas residuales municipales (provenientes de plantas de tratamiento, en el mejor de los casos).

Víctor Reboll (2000) realizó un estudio de las ventajas y desventajas de usar aguas residuales para riego de cítricos. Se encontró que en suelos que han sido regados con aguas de este tipo, las concentraciones de sodio, cloro, boro y nitrógeno aumentaron. Varios tipos de cultivos pueden ser afectados por el exceso de estos elementos, además de que las aguas de desecho pueden infiltrarse en los mantos acuíferos destinados al consumo humano. Por otro lado el utilizar este tipo de agua reduce la presión sobre otras fuentes de agua y ayuda a evitar la descarga directa en cuerpos de agua naturales (Chávez, Maya, Gibson, & Jiménez, 2011)

1.2. Contaminación con Boro

La concentración promedio de boro en agua o suelo puede aumentar debido a factores naturales o antropogénicos. El exceso de boro puede ser perjudicial para los organismos vivos.

Dentro de los factores naturales que pueden alterar la concentración de boro, están las características geográficas. En regiones que presentan vulcanismo activo la concentración de boro en agua puede llegar hasta los 150 mg /L. (Velázquez, 2011; Tanaka, 2008). Un efecto similar se tiene en las regiones cercanas a la costa.

El segundo factor son las actividades humanas. Las aguas residuales de las diversas industrias (textil, papelera, metalúrgica, construcción, agrícola etc.) que utilizan compuestos de boro son un riesgo para la calidad del agua.

Actualmente en varios países alrededor del mundo, se presentan el problema de exceso de boro, ya sea por factores antropogénicos o naturales. En Campo Quijano, provincia Argentina, se han reportado enfermedades respiratorias en una población cercana a industrias productoras de ácido bórico, así como posibles daños por descargas a cuerpos de agua cercanos (Viana & Cardozo, 2008).

En varias provincias griegas se ha reportado contaminación de aguas subterráneas debida a dos fuentes, los cuerpos de agua están en zonas con alta actividad geotérmica o presentan filtraciones de agua de mar (Dotsika, Poutoukis, Michelot, & Kloppmann, 2005)

En México, Velázquez *et al* (2011) realizó un análisis de los niveles de boro presentes en el río Duero, Michoacán; así como en pozos agrícolas, norias y manantiales cercanos al río, para calcular el posible riesgo sanitario por toxicidad con boro.

MARCO TEÓRICO

1.3. Boro

El boro (B) es un elemento del grupo de los metaloides, tiene número atómico 5, masa atómica de 10.81, su estado de oxidación más común es 3+, pero también pueden ser 1+, 0, o menos de 0. Presenta dos alótropos, boro amorfo (polvo marrón) y boro metálico (negro) (Wolska & Bryjak, 2013).

El boro en la naturaleza se encuentra como la combinación de isótopos: boro-10 y boro-11 en un 19.78 % y 80.22 %. Se encuentra en minerales como el bórax $\{Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O\}$, kernita $\{Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O\}$, colemanita $\{Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot 2H_2O\}$ y ulexita $\{NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O\}$; en rocas, suelos, aguas superficiales y aguas subterráneas (Malavé, 2005).

Como se observa en la figura 1.1, las concentraciones van desde las encontradas en agua fresca (<0.01-1.5 mg/L), hasta las concentraciones de los esquistos sedimentarios (100 mg/kg). En promedio la concentración de boro en la corteza terrestre es de 10 mg/kg. Este elemento también se encuentra en compuestos de origen antropogénico, por ejemplo, los haluros de boro, BCl_3 y BF_3 . No se encuentra libre en la naturaleza (EPA, 2008).

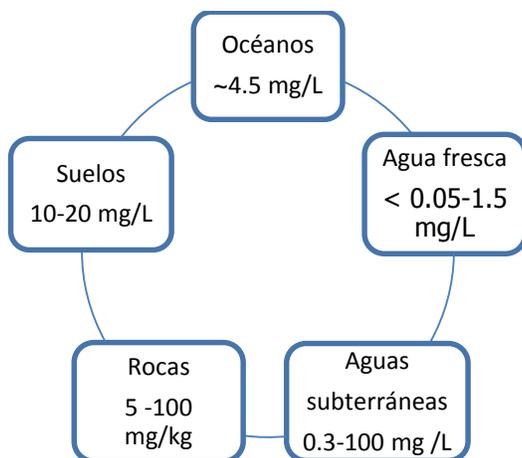
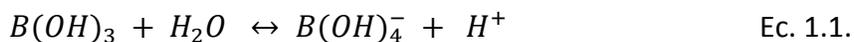


Figura 1.1. Contenido de boro en algunos elementos naturales.

Los compuestos de boro, principalmente ácido bórico y sales de sodio, son usados en diversas industrias como en la manufactura de vidrio, aislantes de fibra de vidrio, aleaciones metálicas, curtido de pieles, esmaltes para porcelana y cerámicos. También se usan en la fabricación de cosméticos, jabones, desodorantes, detergentes, material fotográfico, plaguicidas y fertilizantes; además de diversas industrias como la textil, papelera, metalúrgica, electrónica, construcción y en pirotecnia. (Tanaka & Fujiwara 2008; Velázquez et al. 2011; EPA 2008) Recientemente se reporta su uso como dopante en materiales semiconductores, específicamente en electrodos de diamante dopados con boro, de uso en electroquímica (Sasaki, 2012; Zhu, 2008)

Dependiendo del valor de pH, el boro en solución puede encontrarse como ácido bórico $B(OH)_3$ o como iones borato $B(OH)_4^-$. El ácido bórico es un ácido débil con un valor de pKa de 9.24, que se ioniza en solución de acuerdo a la Ecuación 1.1. La distribución de estas especies se muestra en la Figura 1.2. Aquí se observa que a valores de pH mayores a 9.2, la especie predominante son los iones borato; dato que fue importante a este proyecto para establecer las condiciones de trabajo; debido a que se cree que los iones borato forman complejos más fácilmente con la molécula de azometina-H, lo que se comentará con mayor detalle en el apartado 1.8.



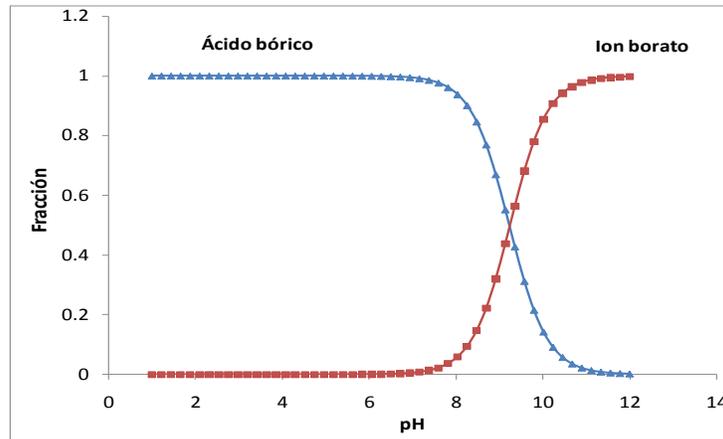


Figura 1.2. Diagrama de distribución de especies de boro en solución acuosa.

Otra característica notable del boro es su importancia para el crecimiento de las plantas. Animales como la trucha, el pez cebra y la rana, también requieren del boro. En humanos aun no se han realizado estudios que establezcan si el consumo de este elemento es esencial. En los dos apartados que siguen se expone con más detalle el efecto que tiene el boro en las plantas y humanos.

1.4. El boro en plantas

Desde los primeros años de la década de los 1920's quedó establecido que el boro es un micronutriente esencial para las plantas superiores. Estudios posteriores demuestran que también es necesario para las diatomeas y distintas especies de algas marinas flageladas. El boro interviene en diferentes procesos esenciales para plantas superiores: formación de la estructura de la pared celular y la integridad de las membranas, formación de semillas,

metabolismo de los azúcares y en algunas especies como las leguminosas, interviene en la fijación de nitrógeno. (Miwa & Fujiwara 2010).

Como se expuso en la sección anterior, y como se puede observar en la Figura 1.2., el boro existe como ácido bórico a valores de pH menores a 9.2. La mayoría de los fluidos biológicos tienen un valor de pH cercano al neutro, lo que implica que en las células vegetales y animales, el boro existe principalmente como ácido bórico (Bolaños, 2004; Wolska, 2013). Las plantas absorben del suelo al boro como ácido bórico. Dentro de la planta, el proceso de transporte del boro es complejo, pero se cree que la capacidad del ácido bórico y los boratos de formar complejos con los azúcares y otros compuestos que contienen grupos *cis*-hidroxilo es determinante para que el boro pueda ser transportado a través de las distintas partes de las plantas (Bolaños *et al.* 2004; Tanaka & Fujiwara 2008; Miwa & Fujiwara 2010).

En ocasiones, debido a la escasez de lluvia, abuso de fertilizantes, uso de aguas contaminadas o por presencia de aguas subterráneas ricas en boro, la cantidad disponible de este elemento en suelos aumenta, provocando efectos tóxicos en las plantas: el exceso provoca que las hojas de algunas especies adultas se tornen amarillas en las puntas. Este fenómeno se extiende como una coloración amarillo-anaranjada hacia los bordes y entre los nervios de las hojas, los bordes se necrosan y la planta va perdiendo sus hojas. En general, para cualquier especie los síntomas son crecimiento retardado, disminución de la concentración de clorofila y de la fijación de dióxido de carbono (Shaaban, 2010).

El exceso de boro es un problema en muchas regiones agrícolas en el mundo: Australia, norte de África y el oeste de Asia, donde el suelo se caracteriza por ser alcalino y salino, donde las

lluvias son escasas y generalmente no hay muchos árboles (estos en general toleran mayores cantidades de boro) así como en zonas cercanas a sitios de actividad volcánica o geológica (Camacho-Cristóbal *et al.* 2008).

Existen distintos métodos de remoción de boro, ósmosis inversa, adsorción, resinas de intercambio iónico, etc. las cuáles estuvieron fuera de los objetivos de este proyecto. Sin embargo, sólo como dato adicional, se incluye más información de estos métodos en el Anexo E.

En contraste con el caso de toxicidad, también existen zonas donde los suelos son pobres en boro, arcillosos, con presencia de lluvias abundantes. El boro es arrastrado y la vegetación sufre los efectos por deficiencia: se inhiben el crecimiento de la raíz y la expansión de las hojas, el metabolismo de carbohidratos, síntesis de ácidos nucleicos, malformaciones en los frutos (Domingues *et al.*, 2005). También se inhibe el desarrollo de las flores, frutos y semillas. Se dice que los síntomas de deficiencia se notan en las hojas jóvenes y los de toxicidad en las maduras. (Miwa & Fujiwara 2010). La Figura 1.3 muestra los efectos de la deficiencia en un tomate, se observa como el boro se mantuvo en la parte superior, dañando el tejido, al no poder ser movilizado al resto del fruto. Y hojas con manchas amarillas que comienzan en puntas y bordes y se extienden hacia el resto de la hoja, síntomas de exceso de boro.



(a)

(b)

Figura 1.3. Síntomas de deficiencia (a) y toxicidad (b) de Boro
Fuente: Museo virtual, Universidad Autónoma de Madrid.

Ayers & Westcot (1985) establecieron en general una concentración de 1.0 mg/L para agua de riego. Sin embargo, dependiendo del tipo de cultivo, esta concentración puede ser mayor o menor y presentan una clasificación de cultivos agrícolas dependiendo de su sensibilidad al exceso de boro. La tabla 1.1 presenta la clasificación de algunos cultivos representativos, se destacan, en negritas, los principales cultivos en el Estado de México de acuerdo al reporte de la SAGARPA, 2009.

Tabla 1.1. Tolerancia relativa al boro de cultivos agrícolas.

TOLERANCIA	CULTIVO
Muy Sensible (<0.5 mg B/L)	Zarzamora, Limón
Sensible (0.5-1.0 mg B/L)	Toronja, naranja, aguacate , ciruela, uva, Cebolla , ajo, trigo , cebada , fresa , durazno
Moderadamente sensibles (1-2 mg B/L)	Chícharo, zanahoria, papa , pepino
Moderadamente tolerante (2-4 mg B/L)	Lechuga , col, apio, avena , maíz , calabacita
Tolerante (4-6 mg B/L)	Tomate , alfalfa , perejil, betabel
Muy tolerante (6-15 mg B/L)	Algodón Espárrago

La química del boro, después de la del carbono, es de las más complejas y en años recientes se han hecho estudios (Dannel, Pfeffer, & Römheld, 2002; Domingues, et al., 2005; Nakagawa et al., 2007; Tanaka & Fujiwara, 2008) para tratar de establecer los mecanismos de absorción y transporte de boro en las plantas; obteniendo resultados que han permitido conocer más de los estos procesos. En el caso de los animales y humanos estos mecanismos son aún desconocidos.

1.5. Boro en humanos

La principal fuente de exposición de boro para la población humana es la ingestión de alimentos que contienen boro, especialmente frutas, vegetales y nueces. Los efectos tóxicos se presentan por ingestión accidental, consumo constante de medicamentos que contienen ácido bórico; por contacto de compuestos de boro en heridas abiertas y exposición ocupacional. Los síntomas son irritación de ojos, piel y tracto respiratorio, daño al estómago, intestinos, hígado, riñones y al sistema nervioso central. (ATSDR, 2010; EPA, 2008). El consumo de grandes cantidades diarias de boro puede afectar especialmente a niños y mujeres embarazadas. La Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011) establece un valor de 2.4 mg B/L en agua para beber y una dosis diaria de 1-13 mg B para individuos sanos (Wolska & Bryjak, 2013).

En la Tabla 1.2 se muestran distintos niveles máximos permisibles de boro en agua, los cuales varían entre países, incluso entre estados, como el caso de EU. Varios establecen un máximo permisible menor a lo establecido por la WHO, y otros pocos como Canadá, establecen el máximo por encima del valor guía.

Tabla 1.2. Valores máximos permisibles de boro en agua.

USO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA DE B mg/L	FUENTE
OMS (agua para beber)	2.4	WHO, Guidelines for drinking water, 2011
Japón (zona no costera)	10.0	National Effluent Standards, Japan 2011
Nueva Zelanda (para beber)	1.4	Drinking-water Standards for New Zealand, 2005
Estado de Florida, USA (para beber)	0.63	Drinking-water health advisory for boron, 2008
Canadá (para beber)	5.0	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2012
México (consumo humano)	0.3	NOM-201-SSA1-2002
México (uso público humano)	1.0	SEDUE, 1989

1.6. Detección de boro

Debido a las pequeñas cantidades de boro que requieren las plantas, es necesario supervisar constantemente que no se excedan los límites permisibles en suelo y agua. De manera similar, aunque quizás con menos frecuencia, se necesita determinar la concentración de boro en el agua destinada al consumo humano. Para esto es recomendable un método que sea sensible, selectivo, rápido, que permita determinaciones en campo y que sea económico.

Actualmente el boro (III) puede detectarse, en agua, suelo, plantas, cerámicos, cristales y otros materiales sólidos; mediante espectrofotometría UV/Vis (Ma, Zhang, & Li, 2011), espectrometría de absorción atómica (Resano, Briceño, Aramendía, & Belarra, 2007) (AAS, por sus siglas en inglés), espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (Krejčová & Černohorský, 2003) (ICP-AES), espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masa por plasma acoplado

inductivamente (Masson, Dalix, & Bussière, 2010) (ICP-MS), métodos potenciométricos (Ohyama et al., 2009), entre otros.

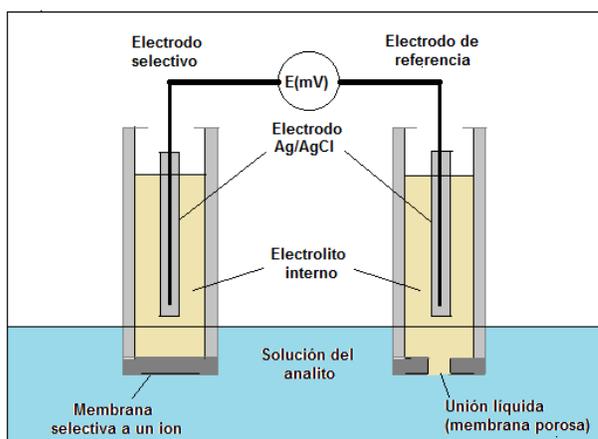
La espectrofotometría UV-Vis, es de los más usados; aunque presenta baja sensibilidad (alrededor de 0.05 mg B/L) e interferencias. Los métodos espectrofotométricos son ampliamente usados, a pesar de sus deficiencias, debido a la gran cantidad de compuestos disponibles que pueden formar complejos coloridos con el boro (curcumina, carmina, azul de metileno, azometina-H, etc.) y porque el equipo es relativamente económico y de fácil mantenimiento.

La ICP, tiene la ventaja de poder analizar una gran cantidad de muestras en poco tiempo y con bajos límites de detección, alrededor de 0.003 mg/L; por otro lado, el equipo y el gas (usualmente argón) usado para generar el plasma, son muy caros. La Figura 1.4 muestra un equipo de plasma con emisión óptica (ICP-OES), es costoso adquirirlo y mantenerlo, además su tamaño no permite hacer análisis en campo.



Figura 1.4. Espectrofotómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo de Perkin Elmer.

Este trabajo presenta la opción potenciométrica utilizando electrodos sensibles a iones. La concentración de un analito se puede determinar utilizando la diferencia de potencial generada entre un electrodo de referencia y el electrodo sensor en la ecuación de Nernst (Ecuación 1). Estos electrodos son amigables con el ambiente, ya que para su elaboración se utilizan pequeñas cantidades de compuestos que generalmente no son tóxicos y las celdas que se utilizan para evaluación del potencial, requieren de volúmenes pequeños. Los materiales para su manufactura usualmente son económicos. Pueden adaptarse de manera que las lecturas de potencial puedan llevarse a cabo *in situ*, son sensibles y aunque puedan a llegar tener problemas de selectividad, estos pueden minimizarse adecuando las condiciones de trabajo. La Figura 1.5a muestra el esquema de una celda de análisis electroquímico utilizando electrodos selectivos a iones. El sistema se monta fácilmente y los componentes no son grandes. La Figura 1.5b presenta algunos electrodos selectivos comerciales, no miden más de 20 cm de largo. En la siguiente sección se trata con mayor detalle el funcionamiento de éstos electrodos.



(a)

(b)

Figura 1.5. (a) Celda de análisis electroquímico con electrodo selectivo a iones y (b) electrodos selectivos de iones sodio, amonio y flúor de Schott Scienceline.

1.7. Electroodos Selectivos a Iones (ESI)

Los electrodos o sensores selectivos de iones son ampliamente usados para determinaciones analíticas, principalmente en el área clínica, son la mejor opción para determinar, Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- , F^- , NO_3^- , Pb^{2+} , etc. Actualmente comienzan a ser más utilizados en análisis ambientales, por su utilidad en la determinación de pH, alcalinidad, dureza y metales en agua.

El ESI más conocido es el llamado de vidrio o de pH, selectivo a protones en solución, lo que permite medir el pH (figura 1.6). También existen sensores potenciométricos de moléculas, basados en reacciones bioquímicas, utilizados para determinar concentraciones de gases (CO_2 , NH_3 , SO_2 o H_2S) y biomoléculas.

Estos electrodos no consumen el analito durante el análisis y no contaminan la muestra, es un método no destructivo. Sus tiempos de respuesta van desde segundos hasta algunos minutos. La presencia de color o turbidez en la muestra no interfiere en el funcionamiento de los electrodos. En contraparte los electrodos pueden contaminarse con proteínas o solutos orgánicos, prefieren a un tipo de ion, pero puede haber interferencias de otros iones (Harris, 2007).



Figura 1.6. Potenciómetro MeterLab® con electrodo para mediciones de pH.

Los ESI's contienen una membrana selectiva de iones, que sirve como elemento de reconocimiento. Cuando el electrodo es puesto en contacto con alguna solución, se establece un potencial eléctrico a través de la interfase entre la membrana y la disolución, debido a un intercambio iónico. Éste potencial está directamente relacionado con la actividad de los iones en la muestra de análisis y es conocido como potencial de membrana.

La membrana de un ESI consiste en una capa delgada de un material (líquido o sólido) semipermeable, que separa a los componentes del ESI de la solución de estudio. Dicha membrana consiste en moléculas receptoras (cargadas o neutras) capaces de formar complejos reversiblemente con los iones en estudio y de transportarlos a través de la membrana; estos compuestos presentan mayor preferencia por un determinado ion. La membrana puede estar recubriendo a un conductor eléctrico sólido (carbón o algún metal inerte) o puede estar separando dos soluciones de electrolitos.

Se conocen 3 clases de membranas, membranas sin sitios cargados, membranas con sitios cargados fijos y membranas con sitios cargados móviles. Los distintos tipos de electrodos se clasifican de acuerdo a la membrana, por ejemplo los electrodos de membrana de vidrio usados para determinar iones H^+ , K^+ y Na^+ pertenecen a las membranas con sitios cargados fijos (Álvarez, 1997; Harris, 2007).

En éste proyecto se trabajará con electrodos composite de grafito con azometina-H (AzH) para determinar boro en medio acuoso. En este caso la membrana estará constituida por las moléculas del complejo azometina-H/borato que se forman cuando el electrodo entra en contacto con la solución que contiene el analito.

1.7.1. Potencial del ESI

El potencial de un electrodo selectivo de iones está determinado por el potencial de membrana, que es generado por el intercambio iónico que ocurre en la interfase entre la membrana y la solución de análisis. Dicho potencial puede ser medido usando un electrodo de referencia. En condiciones ideales, el potencial a través de la membrana depende de la actividad del ion a determinar, para el cual la membrana es sensible. Esto se representa de acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log a_i \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde E, es el potencial de celda, que es la diferencia de potencial del electrodo selectivo y el electrodo de referencia, E^0 es el potencial a condiciones estándar y depende del ESI utilizado. z_i y a_i son la carga y la actividad del ion a detectar respectivamente, R es la constante de los gases, T la temperatura y F la constante de Faraday (Harris, 2007).

Los electrodos selectivos a iones pueden ser sensibles también a otras especies, las cuáles pueden presentar una respuesta nernstiana. La membrana que se utilice en el electrodo determinará la capacidad de distinguir un ion particular (ion primario) de otros iones (interferentes) Para esto se puede calcular el coeficiente de selectividad ($K_{i,x}$) partiendo de la ecuación de Nikolsky-Eisenman (ec.1.3) que considera el aporte de él o los iones interferentes al potencial de celda.

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log \left\{ a_i + \sum_x \left[k_{i,x} (a_x)^{\frac{z_i}{z_x}} \right] \right\} \quad \text{Ec. 1.3}$$

El valor de $K_{i,x}$ es constante y diferente para cada especie interferente, está en función del ion primario; z_i y z_x son la carga del ion primario y del ion interferente; a_i y a_x son la actividad del ion primario y del ion interferente.

Para determinar el coeficiente de selectividad se puede utilizar el método de solución mezclada o el método de soluciones por separado (Umezawa, Bühlmann, Umezawa, Tohda, & Amemiya, 2000) El método de solución mezclada se puede realizar de 4 formas: a) fijando la concentración del ion interferente, b) fijando la concentración del ion primario, c) restando el potencial de una solución con únicamente el ion primario del potencial obtenido de una solución mezcla que contenga el ion primario con el interferente y c) método de potencial emparejado. Este último no depende de la ecuación de Nikolsky-Eisenman y ha sido recomendado por la International Union of Pure and Applied Chemistry.

1.7.2. Determinación de un analito usando ESI's

El potencial registrado por los electrodos selectivos a iones se debe a la actividad de dichos iones. Normalmente en química analítica lo que se busca es determinar la cantidad de analito presente en una muestra dada, para esto se requiere que la actividad del ion de nuestro interés sea lo más parecido posible a su concentración. Para lograr esto se añade a los patrones y muestras, una disolución salina de fuerza iónica elevada y constante, que no interfiera con la muestra, por ejemplo perclorato de potasio $KClO_4$ o nitrato de sodio $NaNO_3$ (Harris, 2007).

Para determinar cierto analito en una muestra se necesita una curva de calibración, donde la diferencia de potencial estará relacionada con la concentración del analito, de acuerdo a la

ecuación 1.2, pero ahora sustituyendo la variable actividad del ion, por concentración del analito, tendremos la siguiente ecuación

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log[x] \quad \text{Ec. 1.4.}$$

Al graficar los valores de potencial contra el logaritmo de la concentración del analito se espera obtener una respuesta lineal dentro de un determinado intervalo de concentración (Figura 1.7)

La pendiente de la recta obtenida dependerá de la carga del ion a determinar, siendo negativa cuando se trata de un anión y positiva para un catión. El valor de la pendiente, según la Ecuación 1.4., sería cercano a 60 mV cuando la carga sea 1^- o 1^+ .

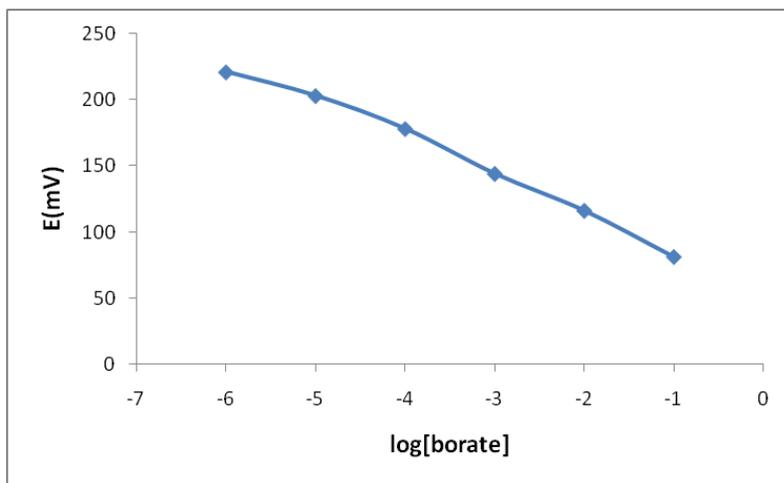


Figura 1.7. Respuesta potenciométrica de electrodos de borato de plata, Ag_3BO_3 , para determinación de boratos en agua (Somer *et al.* 2011).

En la determinación de boro utilizando ISE's, encontramos algunos trabajos precedentes. Jesková *et al.* (1997) trabajaron con electrodos de fluoro-boratos, y determinaron boro, mediante valoraciones potenciométricas basadas en la formación del par iónico. Obtuvieron buena sensibilidad y selectividad, pero la valoración representa un paso extra en el análisis, lo ideal sería hacer el proceso lo más sencillo posible. Somer *et al.* (2011) elaboraron electrodos

selectivos de ion borato a partir de sales de Ag_3BO_3 , Ag_2S y Cu_2S y determinaron boro en agua de la llave, con buenos resultados de sensibilidad, selectividad y tiempo de vida del electrodo. En ése caso la desventaja radica en la elaboración de los electrodos, que puede llegar a ser de mediana dificultad.

Los electrodos que se elaboraron para este proyecto son de tipo composite con azometina-H, que es un compuesto que se utiliza principalmente para la determinación de boro mediante espectrofotometría. Anteriormente se realizaron con este compuesto electrodos selectivos pero en matriz de pasta de carbono y se modificaron con β -ciclodextrina (Ramírez *et al.* 2009). Estos electrodos tuvieron buena respuesta, pero la azometina-H contenida en la pasta de carbono se iba perdiendo.

1.8. Azometina – H

En 1961 Capelle propuso para la determinación de boro, el método de la azometina-H. Este método ha sido utilizado desde entonces para determinar boro en agua natural y de desecho, suelo y plantas. El compuesto azometina – H (4-hidroxi-5-(salicilideneamino)-2,7-ácido naftalenedisulfónico, forma un complejo en presencia de ácido bórico. Matsuo *et al.* (2004) encontró que la posible estructura para el complejo debe ser un complejo quelado 1:1. Este complejo tiene un máximo de absorbancia en 412 nm.

De acuerdo a su estructura molecular, la azometina-H puede tener más de tres constantes de acidez, que corresponden a los protones ácidos localizados en el grupo amino y en los dos grupos hidroxilo de la molécula. En la figura 1.8 se puede observar la posición de estos grupos.

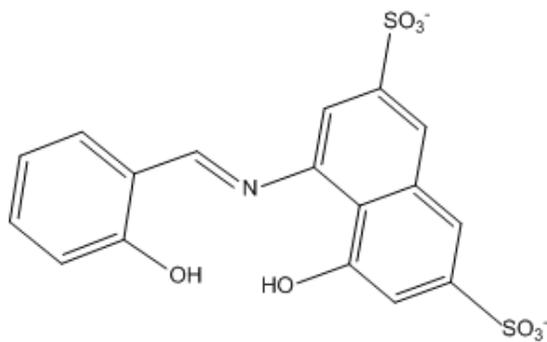


Figura 1.8 Estructura molecular de azometina-H.

Las constantes de acidez reportadas son 3.26, 6.95 y 8.43. (Alarcón-Angeles, et al., 2005). En la Figura 1.9 se observan las cuatro especies H_4Azo , H_3Azo^- , H_2Azo^{2-} y $HAzo^{3-}$ resultantes de las reacciones de disociación correspondientes a las constantes mencionadas.

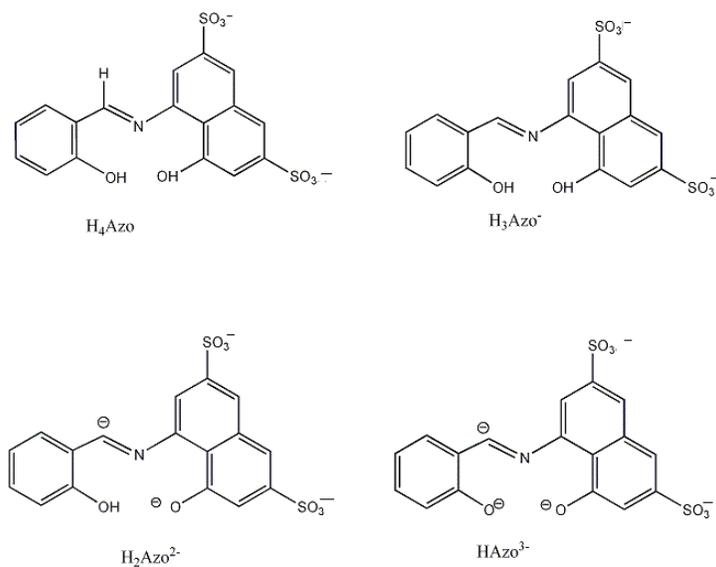


Figura 1.9. Especies ionizadas de la azometina-H.

Haciendo un diagrama de distribución de especies podemos observar que a valores de pH mayores a 10 la especie predominante es aquella donde la azometina-H está dissociada de los tres protones ya mencionados (HAzo^{3-}) (Figura 1.10).

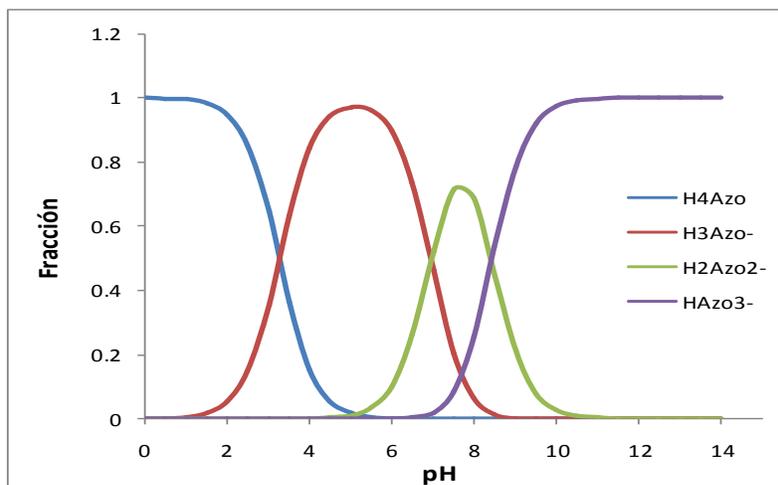


Figura 1.10. Diagrama de distribución de especies de la azometina-H.

En proyectos anteriores se trabajó con el método de la azometina-H aplicando análisis por inyección en flujo. Se presentaron problemas tanto en el intervalo de longitud de onda a la cual se trabaja como en los tiempos de muestreo, ya que la azometina-H es sensible a los cambios de luz y el pH también tienen un efecto sobre la señal del complejo azometina – H/ácido bórico. Debido a los inconvenientes que el método espectrofotométrico puede tener, se propuso integrar la azometina-H en la elaboración de electrodos selectivos a iones. Como se mencionó en la sección anterior, existe el antecedente del trabajo realizado por Ramírez y colaboradores. Se tomaron como punto de partida los resultados obtenidos por ellos y las condiciones establecidas para el método de la azometina-H.

1.9. Justificación

En los pasados 20 años, la industria agrícola ha venido disminuyendo, esto se debe principalmente a que el sistema capitalista favorece el desarrollo industrial y comercial, al desplazamiento de mano de obra del campo a la ciudad, poca inversión de capital, lo cual hace que éste sector sea el más atrasado a nivel nacional. Como consecuencia, la producción agrícola es insuficiente para satisfacer las necesidades del mercado interno, teniendo que recurrir a las importaciones, a lo cual se añade el correspondiente daño ambiental. Las soluciones deben llegar desde el ámbito político, económico, social y científico. Uno de los aportes desde la disciplina de la química es proponer nuevos métodos de detección y/o mejorar los ya existentes. Métodos de detección que permitan identificar cualquier aumento dañino de un compuesto o elemento determinado. Además, dichas propuestas deben ser amigables con el ambiente.

En este caso en particular se sabe que el boro puede ser tóxico para distintas clases de cultivos, que son de importancia para la industria agrícola estatal y nacional. Por ello, se requiere un método analítico que nos permita detectar cambios en la concentración de boro que pudieran afectar a la población humana y a las plantas, que a la vez sea simple, reproducible, costeable y accesible.

1.10. Hipótesis

Si se desarrolla un electrodo selectivo a boro usando azometina-H, diseñado de acuerdo a las características y condiciones de formación del complejo azometina-H/boro, se podrá desarrollar un método analítico para la determinación de boro en agua contaminada.

1.11. Objetivo general

Elaborar, caracterizar y optimizar un electrodo sensible y selectivo a boro, que permita su determinación en un cuerpo de agua contaminado.

1.12. Objetivos específicos

Se presentan los objetivos específicos y las metas realizadas para cada objetivo.

a) Estudio de la azometina-H (AzH) utilizando voltamperometría y espectrofotometría UV-Vis.

Metas: Elaborar electrodos base de pasta de carbono y composite para su uso en los estudios de voltamperometría.

b) Elaborar electrodos composite de azometina-H en composición 3 % y 5 %.

Metas:

1. Evaluar la pérdida por difusión del azometina-H contenido en los electrodos en medio.

2. Probar respuesta potenciométrica de electrodos sin acondicionar.

3. Analizar la respuesta potenciométrica de los electrodos acondicionados en solución de ácido bórico.

4. Optimizar las siguientes variables:

- tiempo de contacto requerido para acondicionamiento de electrodos,
- concentración de azometina-H,

5. Determinación de boro en agua sintética usando los electrodos.

c) Determinar boro en muestras de agua contaminada utilizando los electrodos composite de azometina-H

d) Determinar boro en muestras de agua contaminada de acuerdo a la norma NMX-AA-063-SCFI-2001

En el siguiente capítulo se desarrolla la metodología realizada para cumplir con los objetivos.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

Se presenta un resumen de las actividades realizadas para cumplir con los objetivos planteados, figura 2.1.

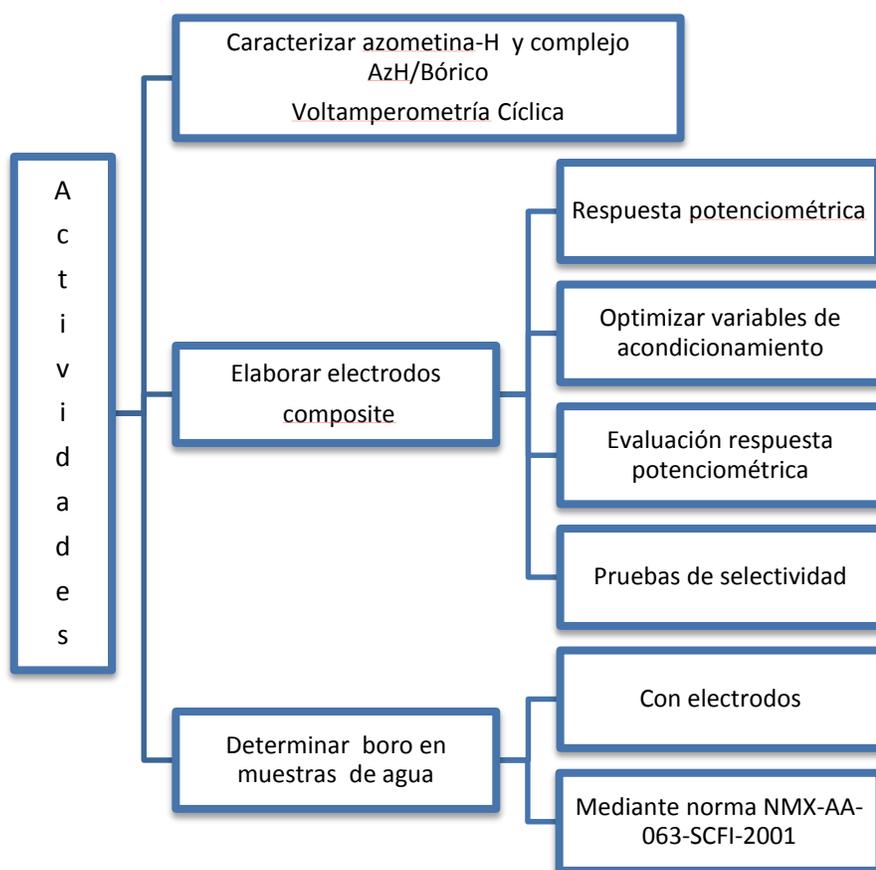


Figura 2.1. Diagrama de actividades realizadas.

2.1. Estudio de estabilidad de la azometina-H y el complejo azometina-H/boro

El estudio de voltamperometría cíclica se realizó en un potenciostato BAS-Epsilon con un soporte de celda BASi Cell Stand C3 (Figura 2.2a)

Las mediciones de pH se hicieron en un potenciómetro Meter lab pH M210 Standard pH Meter, Radiometer Analytical.

Se utilizaron reactivos grado analítico, las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

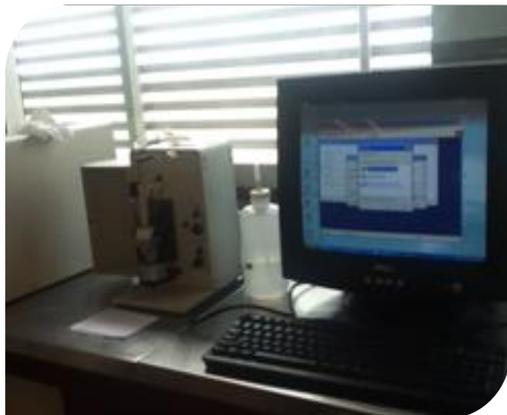
Fosfato dibásico de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Mallinckrodt, 99.9%), ácido bórico, H_3BO_3 (JT Baker, 99.6%), azometina-H, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NNaO}_8\text{HS}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sal monosódica hidratada ~ 95 % Sigma-Aldrich). Se ajustó el pH a 7 con ácido clorhídrico, HCl (JT Baker, 38%).

Se estudiaron mediante voltamperometría cíclica los sistemas azometina-H y azometina-H en presencia de ácido bórico de acuerdo a la siguiente descripción:

Sistema 1. Celda de tres electrodos, electrodo de trabajo de pasta de carbono, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de platino (Figura 2.2b). Electrolito soporte de fosfato dibásico de amonio 2 M con un valor de pH de 7 (5 mL, burbujeo de gas nitrógeno durante 5 minutos), 200 μL de azometina-H, 0.01125 M. El intervalo de electroactividad se estableció en de -1200 a 1300 mV, con una velocidad de 100 mV/s. Se hicieron lecturas cada 5 minutos durante 60 y 90 minutos. Se limpió la superficie del electrodo entre corridas. El análisis se hizo presencia de luz y luego protegiendo la celda con papel aluminio.

Sistema 2. La misma celda de tres electrodos ya mencionada. Electrolito soporte de fosfatos, mismas condiciones. 100, 200 y 300 μL de azometina-H 0.01125 M. Adiciones de 200 μL de ácido bórico 0.00932 M, para dar un intervalo de concentración de 0.35 a 4.68 mM.

Obteniéndose los mejores resultados con 200 μL de azometina-H. De igual manera que el caso anterior se hizo el estudio con y sin luz.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.2 a) Potenciostato BAS-Epsilon. b) Celda de tres electrodos, referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo de pasta de carbono. c) Electrodo utilizados referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de platino.

2.2. Elaboración de los Electrodo

Los electrodos de pasta de carbono se elaboraron con 1 g de polvo de grafito (Alfa Aesar, 99,9995%) y 1 g de aceite mineral (sigma Aldrich), los cuáles se mezclaron hasta tener una pasta homogénea, esto es importante para obtener resultados reproducibles (Figura 2.3). La pasta formada se empaca a presión en cuerpos de plástico (tomados de una jeringa de 1 mL) y posteriormente, cada vez que se realizan las mediciones, se coloca un contacto eléctrico que

hará conexión con el potenciostato. La figura 2.4a muestra un esquema de los electrodos de pasta de carbono y la figura 2.4b, dos electrodos ya elaborados. La superficie de los electrodos se limpia con hoja de papel filtro con cada uso.



Figura 2.3. Para electrodos de pasta de carbono y composite, los componentes se mezclan hasta tener una pasta homogénea, importante para poder tener resultados reproducibles.

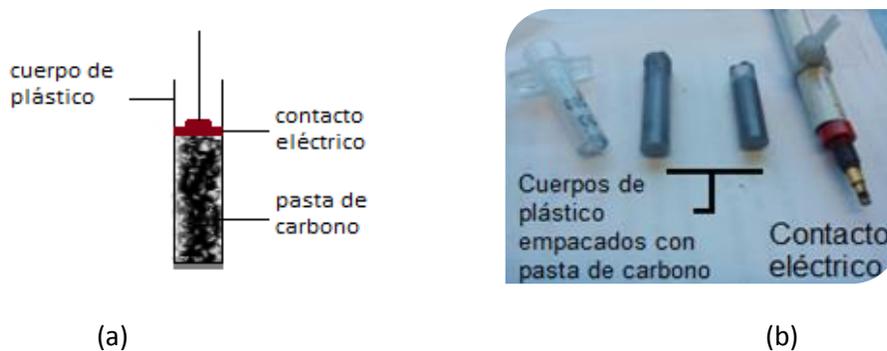


Figura 2.4. Esquema electrodos pasta de carbono (a) y electrodos con el contacto eléctrico (b).

Los electrodos composite se realizaron de acuerdo al esquema mostrado en la figura 2.3, con una mezcla de polvo de grafito con azometina-H (azometina-H, sal monosódica hidratada ~ 95 % Sigma- Aldrich), resina epóxica (araldite) y endurecedor (H.R.). La composición de los electrodos al 3% y 5% de AzH se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición de electrodos composite de azometina-H.

ELECTRODO COMPOSITE	AZOMETINA-H mg	RESINA mg	ENDURECEDOR mg
3 %	6	87.5	25
5 %	10	62.5	25

Los componentes se mezclan formando una pasta homogénea que se empaca en cuerpos cilíndricos de PVC con 2.22 - 2.32 cm de largo y diámetro interno entre 0.63- 0.69 cm, provistos de un contacto eléctrico de cobre. Se curan durante 24 horas a 50° C. Una vez pasado ese tiempo se lijan hasta obtener una superficie lisa, utilizando para esto una lija de agua. Los electrodos composite se muestran en la figura 2.5, la capa del composite es de apenas 2 mm.



Figura 2.5. Esquema electrodos composite de azometina-H (a) y electrodos composite 3 % y 5 % (b)

2.3. Pruebas de difusión de electrodos

Se realizó un estudio de difusión de la azometina-H contenida en los electrodos composite, para evaluar que tanto de este compuesto se puede perder por difusión hacia la solución de trabajo. Los electrodos composite de azometina-H al 3 % y 5 %, sin rebajar, tal y como quedan después de su elaboración y curado, se dejan en 2 mL de solución de fosfatos a pH 7, se cubren de la luz.

Se tomaron lecturas de absorbancia en el espectrómetro UV/vis Perkin Elmer Modelo Lambda 25, con un barrido de longitud de onda de 650 a 450 nm en una celda de cuarzo con 1 cm de paso óptico. Y se realizó también un estudio de voltamperometría cíclica (con electrodo composite sin azometina-H). Esto a la solución donde estuvieron inmersos los electrodos. Se repite el análisis cada hora durante las 6 primeras horas y una lectura final a las 24 hrs.

2.4. Evaluación de la respuesta y optimización de los electrodos composite de AzH

Se evaluó la respuesta potenciométrica con ambos electrodos, 3 % y 5 % partiendo de las condiciones que ya se conocían de la metodología con azometina-H para determinación espectrofotométrica, medio de fosfatos 2 M a pH 7; así como de los resultados con electrodos de pasta de carbono modificados con AzH y β -ciclodextrina obtenidos por Ramírez *et al.* (2009), proponiendo las concentraciones de 3% y 5% para los electrodos composite.

Las condiciones se fueron modificando para optimizar la respuesta de los electrodos. Se cambió la solución de fosfatos a una concentración de 1 M, el valor de pH de 7 a 10 y 10.5. En éste último valor de pH, sólo se trabajó con el electrodo composite 3 % de AzH, al igual que para las pruebas de selectividad. También se evaluó el efecto del acondicionamiento (concentración de la solución y tiempo de acondicionamiento) sobre la respuesta de los electrodos.

La respuesta potenciométrica de los electrodos se realizó en un potenciostato BAS-Epsilon con un soporte de celda BASi Cell Stand C3 y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Las mediciones de pH se hicieron en un potenciómetro Meter lab pH M210 Standard pH Meter, Radiometer Analytical.

La solución de fosfatos se ajustó a un valor de pH 7 con ácido clorhídrico concentrado, HCl (JT Baker, 38%) y a un valor de pH 10 ó 10.5 con hidróxido de potasio KOH (Fermont, 87.6%).

Se trabajó a partir de electrodos sin acondicionar y acondicionados. El acondicionamiento se realizó de acuerdo a lo descrito en la siguiente sección.

2.4.1. Acondicionamiento electrodos composite

Una vez que se tiene la superficie de trabajo de los electrodos limpia y lisa (se utilizó lija de agua y papel filtro), se sumergen en una solución de ácido bórico a concentraciones de 1×10^{-1} M, 1×10^{-2} M, 1×10^3 M y 1×10^{-4} M durante 2 y 4 horas los de 3 % y durante 2, 4 y 15 horas los de 5 % de azometina-H (figura 2.5)

Variable concentración: acondicionamiento de electrodos en 1 mL de solución de ácido bórico

- a) 1×10^{-1} M
- b) 1×10^{-2} M
- c) 1×10^3 M
- d) 1×10^{-4} M

Variable tiempo: acondicionamiento de electrodos durante 2, 3 y 15 horas, electrodo 5 %.

2 y 4 horas, electrodo 3 %

Lecturas de potencial: Tiempo de lectura 30 segundos, intervalo de lectura cada 0.5 segundos.

Electrodo de referencia de Ag/AgCl y electrodo composite de 3 % o 5 % de azometina-H como electrodo de trabajo.



Figura 2.6. Sistema de condicionamiento de electrodo en solución de boro, durante un tiempo determinado.

2.4.2. Evaluación de la respuesta de los electrodos a valores de pH de 7, 10 y 10.5

En éste estudio se analizaron los efectos de cuatro variables, la concentración de AzH de los electrodos, el acondicionamiento de los mismos, la aplicación de una capa de glutaraldehído y el efecto del pH.

2.4.2.1. pH 7

Se realizaron curvas de calibración con los electrodos al 3% y 5% AzH. Los electrodos se acondicionaron en solución de ácido bórico 1×10^{-3} M y 1×10^{-1} M, durante 4 horas.

Las mediciones se realizaron en 3 mL de fosfato de solución 2 M a pH 7. Se añadieron soluciones estándar de ácido bórico (de 1×10^{-8} M a 5×10^{-1} M), para tener concentraciones corregidas por dilución de 1×10^{-10} M a 1×10^{-1} M. Después de cada adición se hizo la lectura del potencial. Para la curva de calibración, se grafican los potenciales contra el $\log [B]$, donde [B] en este valor de pH sería la concentración de ácido bórico.

2.4.2.1.1. Adición capa de glutaraldehído

Para evitar la pérdida de azometina-H del electrodo hacia la solución de análisis se agrega una capa de glutaraldehído (Sigma-Aldrich, grado 1, 50% en agua) a la superficie activa de los electrodos. Se aplicaron 12 μL de una solución al 1 % en agua de glutaraldehído sobre la superficie de trabajo de los electrodos (figura 2.6) Se deja secar la capa durante 30 minutos a 40° C. Posteriormente se acondicionaron los electrodos y se evaluó su respuesta. Este estudio sólo se realizó a valor de pH de 7.

Acondicionamiento de electrodos. Previa limpieza en forma horizontal con lija de agua se acondicionaron 3 % durante 4 horas en solución 1×10^{-1} M de ácido bórico y 5 % durante 21 horas en solución 1×10^{-1} M de ácido bórico. Una vez acondicionados se aplica capa de glutaraldehído.

Prueba reproducibilidad. Lectura de potencial de 1×10^{-10} M a 1×10^{-1} M (10 puntos) de ácido bórico, con electrodo recién acondicionado y con glutaraldehído. Se enjuaga la superficie y se corre una vez más la lectura de potencial. Al final se limpiaron los electrodos con lija de agua quedando listos para la siguiente réplica. Se repitió tres veces este proceso.



Figura 2.6. Se aplica capa de glutaraldehído al 1 % sobre superficie de trabajo de electrodos.

2.4.2.2. pH 10

Para este valor de pH también se evaluaron el efecto del acondicionamiento y el de la concentración de AzH de los electrodos.

Las soluciones estándar de boro, a partir de este estudio, se hicieron con ácido bórico disuelto en solución de fosfatos 1M, pH 10; que son las condiciones a las que se tuvo que cambiar el medio, debido a que la solubilidad del fosfato dibásico de amonio baja cuando se aumenta el valor de pH. Se hicieron las adiciones necesarias de estándar de boro para tener un intervalo de concentración de 1×10^{-10} M a 1×10^{-3} M y se midió la respuesta potenciométrica en cada punto.

El mismo procedimiento se siguió con electrodos acondicionados previamente, durante 2 horas en ácido bórico 0.1 M el de 3% de AzH y por espacio de 3 horas el de 5 % de AzH.

2.4.2.3 pH 10.5

Debido a lo observado en las anteriores pruebas experimentales, se eligió trabajar a un valor de pH de 10.5 y también hacer las pruebas de selectividad (descritas en el siguiente apartado) sólo con el electrodo de 3 % de AzH.

Se midió la respuesta potenciométrica de estos electrodos con cada adición de solución estándar de boro, teniendo un intervalo de concentración de 1×10^{-12} a 1×10^{-2} M. Se repitió el procedimiento para los electrodos acondicionados durante 2 horas en ácido bórico 0.1 M.

Se trabajó con tres electrodos diferentes de esta misma concentración. Se calculó un promedio de estos resultados para la curva de calibración.

2.4.3. Pruebas de selectividad para electrodo composite 3 % de AzH

Para esta prueba se hicieron soluciones 0.1 M de nitrato de sodio, NaNO_3 (Fermont, 99.7%); sulfato de sodio, Na_2SO_4 (Resol); carbonato de sodio, Na_2CO_3 (Merck, 99.5%) y cloruro de sodio, NaCl (Sigma, 99.9%).

Se evaluó la respuesta potenciométrica de los electrodos composite 3 % de AzH en presencia de iones interferentes. El medio fue el mismo que se utilizó para el estudio a pH 10.5, partiendo de 3 mL de fosfatos 1 M a pH entre 10.23 y 10.50. Se agrega solución de ácido bórico necesaria para tener una concentración de 1×10^{-4} M y se toma lectura del potencial. El sistema en la celda en este punto, es desde donde se parte para la evaluación del efecto de cada especie interferente: nitratos, NO_3^{1-} , sulfatos, SO_4^{2-} , carbonatos, CO_3^{2-} y cloruros, Cl^{1-}

Habiendo medido el potencial del sistema con ácido bórico se adiciona solución de nitrato de sodio en la cantidad necesaria para tener una concentración de 1×10^{-6} M en la celda, se mide el potencial. Se agrega más solución de nitrato de sodio para tener una concentración de 1×10^{-2} M y se registra el potencial. Éste procedimiento se repitió con el resto de las soluciones, sulfato de sodio, carbonato de sodio y cloruro de sodio.

2.5. Determinación de la zona para toma de muestras

Tenancingo es un municipio del Estado de México, se encuentra a una distancia aproximada de 118.8 Km del Distrito Federal. Al norte colinda con los municipios de Tenango del Valle y Joquicingo; al sur con Zumpahuacán; al este con Malinalco y al oeste con Villa Guerrero (Figura

2.7). La localidad de Tlapizalco pertenece al municipio de Zumpahuacán y está ubicado a la altura del km 9 de la carretera Tenancingo-Zumpahuacán.

En Tenancingo se tomaron muestras de una planta de tratamiento, ubicada al oeste de la cabecera municipal, y de la zona de El Salto, cerca de la misma planta de tratamiento. Un tercer lote de muestras se tomó de la presa en la localidad de Tlapizalco.

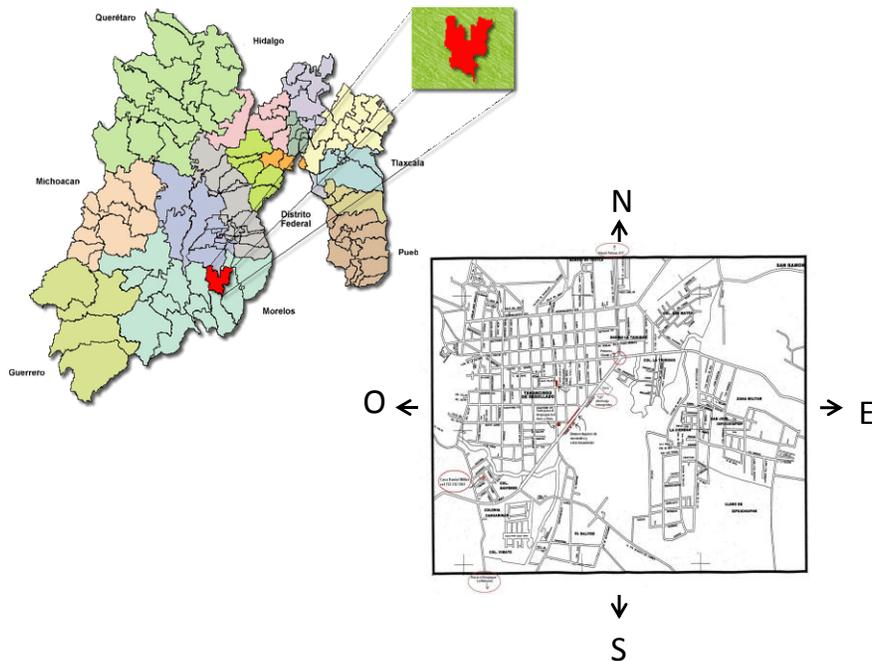


Figura 2.7. Arriba a la izquierda, ubicación del municipio de Tenancingo en el Estado de México. Abajo derecha, croquis de la cabecera municipal.

La toma de muestras, se realizó de forma aleatoria, en envases limpios de polietileno de 100 ml según la norma, NOM-014-SSA1-1993. Antes de utilizarse sólo se hicieron pasar por papel filtro. Se determinó el contenido de boro que tenían estas muestras mediante el método espectrofotométrico de la curcumina, descrito en la norma NMX-AA-063-SCFI-2001. Este método se realiza midiendo la absorbancia de las muestras en una longitud de onda alrededor

de 540 nm. El pH de las muestras estuvo entre 6.5 y 7. La descripción de la metodología y los resultados obtenidos se presentan en los anexos A.1.

El contenido de boro en las muestras de la presa de Tlapizalco y de la planta de tratamiento de agua en Tenancingo fue muy bajo. Estos valores se calcularon con la curva de calibración obtenida, sin embargo ésta curva sirve en un intervalo de concentración entre 0.1 y 1.0 mg B/L. Sólo las muestras tomadas del río Tenancingo, de la zona conocida como El Salto (figura 2.8) dieron un valor dentro de éste intervalo y fueron las que se utilizaron para la determinación de boro utilizando los electrodos composite de azometina-H. Cabe mencionar que dichas muestras fueron tomadas en tiempo de lluvias.



Figura 2.8. El Salto en Tenancingo, Estado de México.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

Se envió el artículo titulado “**Determination of boron in water by potentiometry using azomethine-H modified composite electrodes**” a la revista Talanta, de la editora Elsevier. Se anexa la confirmación de recibido.

Además del artículo enviado se presentan los resultados no incluidos en dicho escrito.

3.1. Artículo enviado revista de divulgación científica

De: TALANTA <editorsupport@elsevier.com>

Para: patbh2003@yahoo.com.mx

Asunto: Submission Confirmation

Dear Dr. Patricia Balderas-Hernández,

Your submission entitled "Determination of boron in water by potentiometry using azomethine-H modified composite electrodes" has been received by Talanta

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/tal/>.

Your username is: patbh2003@yahoo.com.mx

If you need to retrieve password details, please go to

http://ees.elsevier.com/tal/automail_query.asp

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System

Talanta

Determination of boron in water by potentiometry using azomethine-H modified composite electrodes

Rocio López Jaimes^a, Patricia Balderas Hernández^{a,*}, Ma. Teresa Ramírez Silva, Gabriela Roa Morales^a.

^aUniversidad Autónoma del Estado de México, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Área de Ciencias Ambientales, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, San Cayetano-Toluca, C.P. 50200.

^bUniversidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa. Avenida San Rafael Atlixco 186 Vicentina, Iztapalapa, 09340 Ciudad de México, Distrito Federal

*patbh2003@yahoo.com.mx, 52 (01 722) 217 38 90

ABSTRACT

Boron is widely distributed in the earth's crust and is essential for plants growth. Sometimes for reasons both natural and anthropogenic, boron concentration may increase. The present work proposes to use the potentiometric analytical method for determining boron in water using a composite electrode with azomethine-H. The details for the experiments to determine the best conditions of composition, pH and conditioning, are provided. The measurements were made at room temperature, during am hours and protecting the cell from light. The response time of the electrodes was about 30 s. The effect of anions Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, was studied and none of them showed significant interference. Boron content was determined in water samples of a polluted river in a Mexico locality.

Keywords: Boron, potentiometry, composite, azomethine-H, polluted water.

Introduction

Boron, B, is found mostly in oceans, sedimentary rocks, some soils, surface water and groundwater [1-3] Boron concentrations may increase by natural (areas with geothermal volcanic activity) or anthropogenic factors (due to discharge of municipal, industrial or agricultural waste water) [4,5] The boron compounds are used in the manufacture of fiberglass, insulating material, fertilizers , herbicides , enamels, etcetera [6,7]. It is considered an essential micronutrient for plants, necessary for the proper development of leaves, roots, flowers and fruits [7-9]. An excessive amount of this element can be harmful, especially for sensitive crops such as lemon, orange, grapefruit, strawberry, grape, avocado, wheat, barley, among others [10-11]. According to Ayers and Westcot [11], depending on the crop (from very sensitive to

moderately tolerant) and soil, suitable amounts of boron in water can range from 0.5 to 4.0 mg B/L. And generally provide 1 mg B/L for irrigation water. Some toxicity effects for plants are necrosis of margins and leaf tips, decreased chlorophyll concentration, spoilage of unripe fruit, etc. and all these factors lead to low crop production [12]. In humans, the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) indicates that inhalation symptoms are irritation of nose, throat and eyes; and the ingestion of large amounts can affect stomach, intestines, kidney, liver and brain. The food and water are the main source of exposure [13]. The WHO (2011) provides a value of 2.4 mg B/L for drinking water [14] and a daily intake 1-13 mg B for healthy individual [15].

Today there are different methods for the determination of boron with different qualities and shortcomings. Some of them like inductively coupled plasma spectrometry (ICP) or electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) offer a low detection limit, but they can be expensive or require various pretreatment steps of the sample [15-16]. The spectrophotometric methods, with relatively low cost, have no good selectivity or sensitivity [17,18].

Electrochemical methods of analysis such as voltammetry, potentiometry and coulometry, have good selectivity and sensitivity. Potentiometry using ion selective electrodes are used in clinical and environmental areas and its best features are selectivity, sensitivity (under favorable conditions can reach low detection limits), the color or turbidity of the sample does not affect its performance. And that is why they represent a practical method of microanalysis [19-23].

This paper presents an alternative method for the determination of boron in water by potentiometry using an ion selective electrode made with azomethine-H as recognition agent.

The azomethine - H (8-hydroxy-1-(salicylideneamino)-3,6-naphthalenedisulphonic acid) shown in Figure 1, has been used mainly in spectrophotometry for determinations in water, soil and plants. This compound forms chelate complexes in the presence of boric acid solutions [24].

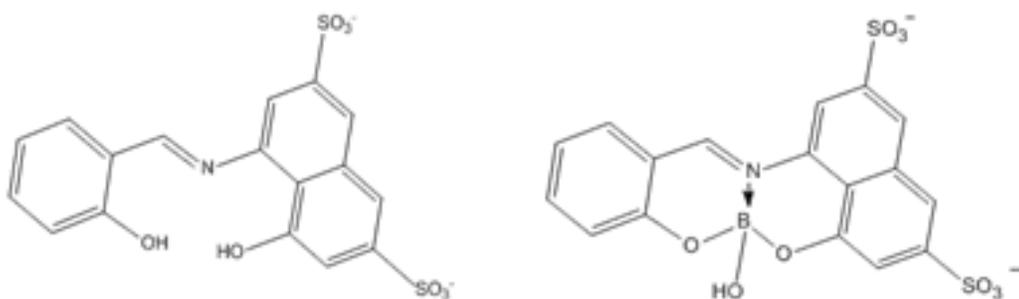
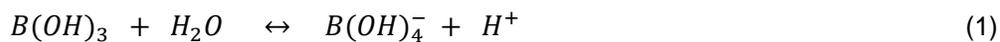


Figure 1. Left, azomethine-H molecule. Right, azomethine-H/boric acid possible structure of the complex [24].

In the potentiometric method, boron is detected when the selective electrode containing the azomethine-H, is in contact with the analyte solution, forming the complex azomethine-H/boric acid. A potential is generated due to this selective and spontaneous reaction. The potential varies with the concentration of the analyte present.

In neutral solutions, boron is found mainly as boric acid. This is a weak Lewis acid with a pK_a value of 9.23 (Equation 1). At pH values above the pK_a and lower concentrations of 9×10^{-2} M, borate ion concentration increases (Krejčová & Černohorský, 2003) (Figure 2).



The main species present under this conditions are $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$, however increasing boron concentration, it is also possible to find polynuclear species, such as $B_2(OH)_7^-$, $B_3(OH)_{10}^-$ and $B_5(OH)_{16}^-$ [27]

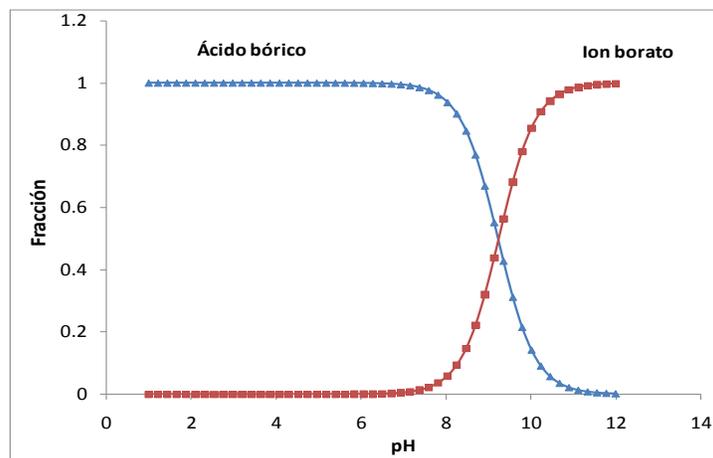


Figure 2. Fraction diagram for boron species depending on the pH value.

Boron determination is possible due to a chemical complex formation on the electrode's surface. By immersing the electrode in the analysis solution a response potential is obtained (measured versus a reference electrode) due to the boron concentration difference between the selective electrode and the analysis solution. This potential is given by the Equation 2, where k is a constant that includes various potential contributions, e.g. the potential of the reference electrode; R is the universal gas constant, T the temperature (K), F the Faraday constant, z the ion charge and $[B]$ is the concentration of boron.

$$E_{cell} = k + \frac{RT}{zF} \ln[B] \quad (2)$$

Substituting the values of the R and F constants, considering a temperature of 298 K and the conversion factor of 2.302 to switch to decimal logarithm, Equation 2 can be written as

$$E_{cell} = k + \frac{0.05916}{z} \log[B] \quad (3)$$

It should be mentioned that, according to the boron species present in solution (depending on the working system conditions), the value z varies and therefore the slope of the Equation 3. Botello *et al.* showed that it is possible to find, in addition to $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$, the boron polynuclear species already mentioned.

The term $0.05916/z$ in Equation 3, can be abbreviated as S . In this way the response of the electrode can be expressed as

$$E_{cell} = k + S \log[B] \quad (4)$$

The azomethine-H composite electrodes presented in this paper are new and are based on the results reported for a carbon paste electrode, where Ramirez et al. [28] found a nernstian slope by plotting the response potential Vs $\log[H_3BO_3]$, but had trouble keeping AzH composition in the electrode. This technique does not require large volumes of reagents or expensive equipment. It is simple, quick and can eventually be used *in situ*.

Materials and methods

Apparatus and reagents

Potential readings were made on a BAS- Epsilon potentiostat with a BASi Cell Stand C3. Reading time 30 seconds (potential measurement every 0.5 s). The potential values were taken with respect to an Ag/AgCl reference electrode.

pH measurements were made on a Meter lab pH M210 Standard pH Meter, Radiometer Analytical.

Spectrophotometric analysis was performed on a UV/vis spectrophotometer PerkinElmer Model Lambda 25. Samples absorbance was scanned from 650 to 450 nm in a 1 cm optical path quartz cell.

Reagent grade chemicals were used and the solutions were prepared with deionized water.

2 M phosphate solution was prepared by dissolving 6.610 g of $(NH_4)_2HPO_4$ (Mallinckrodt, 99.9%) in 200 mL of deionized water, pH adjusted to 7 with concentrated hydrochloric acid (JT Baker, 38%)

1 M phosphate solution was prepared by dissolving 3.305 g of $(NH_4)_2HPO_4$ (Mallinckrodt, 99.9%) in 200 mL of deionized water, pH adjusted to 10 or 10.5 with KOH (Fermont, 87.6%)

Stock boron solution (0.5 M) by dissolving 0.7728 g of H_3BO_3 (JT Baker, 99.6%) in 25 mL of 1M phosphate solution.

0.1 M solutions of: sodium nitrate by dissolving 0.0425 g of $NaNO_3$ (Fermont, 99.7%), sodium sulfate by dissolving 0.071 g of Na_2SO_4 (Reasol), sodium carbonate by dissolving 0.0531 g of Na_2CO_3 (Merck, 99.5%), and sodium chloride by dissolving 0.0293 g of $NaCl$ (Sigma, 99.9%). Each make up to 5 mL with

deionized water into a 5 mL volumetric flask. Curcumin reagent: dissolving 40 mg of curcumin (Fluka, ~97 %) and 5 g of oxalic acid (JT Baker, 99.9%) in 80 mL of ethyl alcohol (Fermont, 99.9%). 4 mL of concentrated hydrochloric acid (JT Baker, 38%) were added and make up to 100 mL with ethyl alcohol (Fermont, 99.9%). Stock solution of boric acid by dissolving 14.3 mg of H_3BO_3 (JT Baker, 99.6%) in 25 mL of deionized water.

Preparation of the azomethine -H composite electrodes

The electrodes are constructed with graphite powder (Alfa Aesar, 99,9995%) , which contains 3 % or 5% of azomethine -H(azomethine -H, hydrated monosodium salt ~95 % Sigma-Aldrich), epoxy resin (araldite) and hardener (HR) in proportion: graphite, 87.5 mg; araldite, 62.5 mg; hardener, 25 mg; azomethine-H 6 mg (3% electrodes) and 10 mg (5% electrodes). All constituents were mix until a homogeneous paste was achieved. A small portion of the graphite paste is packed into a cylindrical PVC tube with approximate 2.3 cm long and 0.65 cm inner diameter, provided with a copper contact disc. The electrodes are kept for 24 hours at 60°. The electrode surface was cleaned with fine sandpaper, filter paper and deionized water. For conditioning the electrodes they are immersed in a solution of boric acid (JT Baker, 99.6%)

Results and discussion

Effect of azomethine-H concentration, conditioning of the electrode and pH

A preliminary spectrophotometric study was conducted to evaluate the diffusion of azomethine-H concentration of the electrodes into the working solution. A sweep from 500 to 200 nm was placed in an UV-Vis spectrometer, considering the band at 348-350 nm. It was found that the loss is minimal considering the time in which the experiments are performed. After being in contact for 2 hours in

phosphate solution with boric acid, a loss of 0.011% was determined for the 3% AzH electrodes and a 0.014 % for the 5% AzH electrodes.

The potential measurements were made with the 3% and 5% azomethine-H (AzH) electrodes, in 3 mL of 2 M phosphate solution at pH value of 7, as initial conditions.

Potentiometric responses at pH 7, 10 and 10.5 were evaluated. Whereas the pKa of boric acid is 9.23, a better response of the electrodes would be expected at pH values of 10 and 10.5.

Electrodes response at pH 7

To evaluate the effect of AzH composite electrode composition, calibration curves were performed with 3% and 5 % AzH composite electrodes. Electrodes were conditioned in boric acid solution 1×10^{-3} M and 1×10^{-1} M, during 4 hours. Measurements were made in 3 mL of phosphate 2 M solution at pH 7. Standard solutions of boric acid (from 1×10^{-8} M to 5×10^{-1} M) were added, for concentrations corrected by dilution from 1×10^{-10} M to 1×10^{-1} M. After each addition the potential was measured. For the calibration curve, according to Equation 4, the potentials were plotted against $\log [B(OH)_3]$. Boric acid is the predominant specie at this pH value (Figure3).

It was found a low response for both 3% and 5% AzH electrodes, with slopes that did not exceed 3 mV. The response time in which a constant potential was obtained was about 30 seconds. The 3% AzH electrodes conditioned in 1×10^{-1} M solution of boric acid, showed an average slope of 1.023 mV, in a linear interval, 1×10^{-10} M - 1×10^{-8} M. The 5% AzH electrodes, conditioned in boric acid solution 1×10^{-3} M, showed an average slope, -2.907 mV in a concentration interval from 1×10^{-8} M to 1×10^{-2} M. The expected behavior for anion-selective electrodes is that the response potential becomes more negative with increasing analyte concentration. This was observed only for the 5% AzH electrode. Since the expected behavior was not observed at pH 7 where boron is present mainly as boric acid, the following tests were made at pH 10 and 10.5.

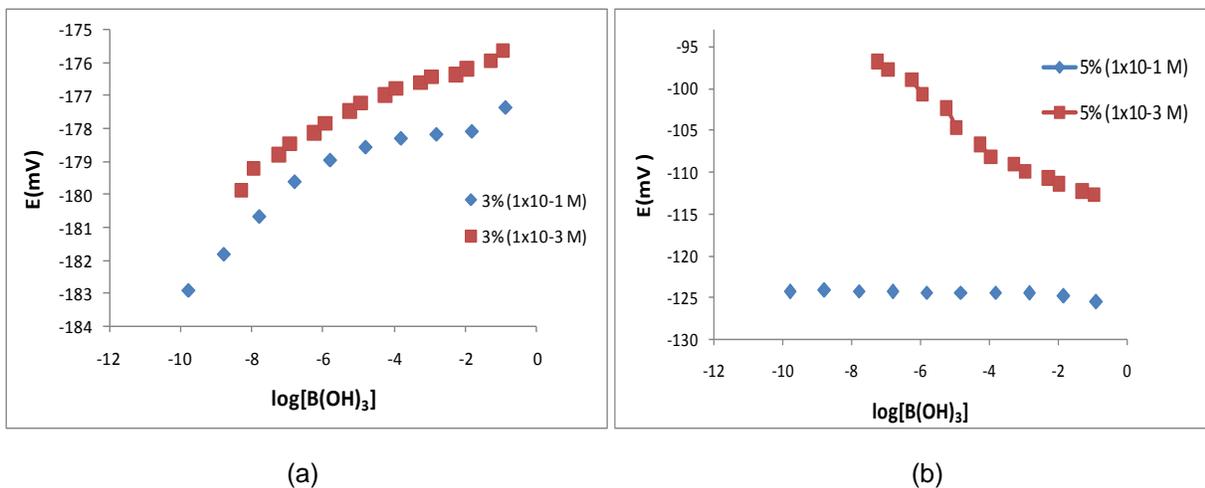


Figure 3. Calibration curves for 3% AzH (a) and 5% AzH (b) electrodes in response to additions of boron as boric acid. Electrodes were previously conditioned in boric acid solution.

Unconditioned electrodes response at pH 10

Phosphate solution was changed to 1 M and pH of 10. Standard solutions of boron were made with boric acid dissolved in phosphate solution, pH 10. The corrected concentrations were 1×10^{-10} M to 1×10^{-3} M. The electrodes were used directly, without previous conditioning. Three repetitions were carried out and the average of the three curves obtained is shown in Figure 4. For both compositions, 3% and 5% of AzH, potential became more negative as the borates concentration increased. Borates from the boric acid added, at pH value of 10 borates are the mainly specie. The slope for the 3% electrode was -4.417 mV (± 2.4 mV), higher than the one obtained for the 5% electrode, -3.065 mV (± 1.85 mV). The former had both a higher standard deviation and a wider concentration linear interval.

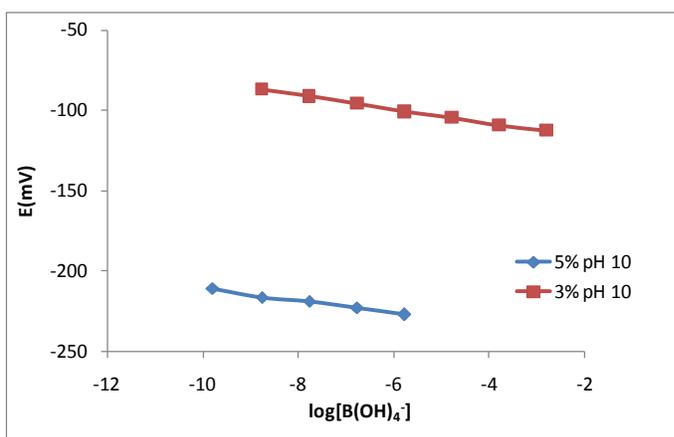


Figure 4. Calibration curves for 3% and 5% AzH unconditioned electrodes, response to additions of boric acid (borate) at pH 10.

Conditioned electrodes response at pH 10

The electrodes were conditioned for 2 hours in 0.1 M boric acid, the 3 % AzH electrode, and for 3 hours in 0.1 M boric acid the 5 % AzH electrode. The response of the electrodes to the additions of boric acid (a pH of 10, borate) is shown in Table 1 and Figure 5. When comparing the potentiometric responses obtained with the corresponding unconditioned electrodes, we noted that the slopes were lower, the standard deviations were higher, but the linear concentration ranges were the same, except for the 5% AzH unconditioned electrodes, which had a narrower range. Besides the smaller slope, the 5% AzH electrodes also present a change in the trend of the response, generating a negative slope. The most accurate results were obtained for the 3 % AzH electrode. All subsequent work was performed only with this type of electrodes.

Table 1. Calibration curve values for 3% and 5% AzH composite electrodes, in 1M phosphate solution at pH 10, with and without conditioning (0.1 M boric acid).

	Slope	S.D.	R²	Linear interval (mol L⁻¹)
Without Conditioning				
3% electrode	-4.4116	2.3063	0.9988	1x10 ⁻⁹ a 1x10 ⁻³
5% electrode	-3.9406	1.6605	0.9939	1x10 ⁻¹⁰ a 1x10 ⁻⁶
With Conditioning				
3% electrode (2 h in boric acid 0.1 M)	-3.0241	3.2359	0.9971	1x10 ⁻⁹ a 1x10 ⁻³
5% electrode (3 h in borci acid 0.1 M)	1.9001	5.0878	0.9956	1x10 ⁻⁹ a 1x10 ⁻³

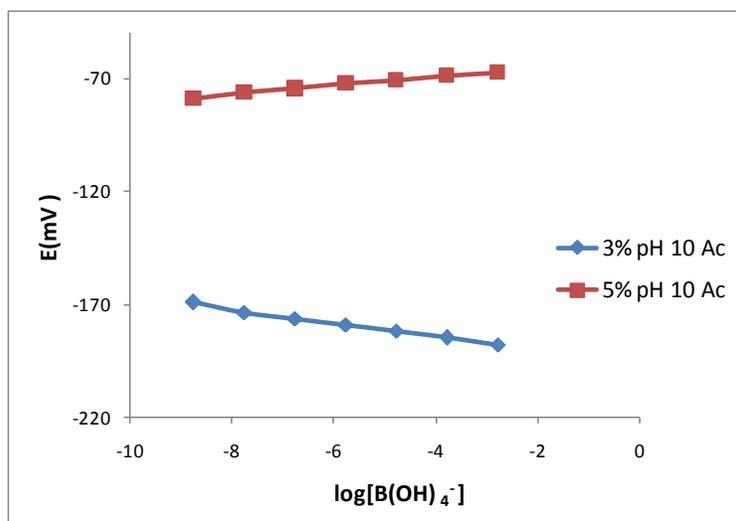


Figure 5. Calibration curves for electrodes conditioned in 0.1 M boric acid, for 2 hours the 3% AzH and for 3 hours the 5% AzH electrodes. Response to additions of boric acid (borates) at pH 10.

Conditioned and unconditioned 3% AzH electrodes response at pH 10.5

3% AzH electrodes were evaluated, with additions of standard solutions of boric acid (pH 10.5) from 1×10^{-9} M to 0.5 M, and corrected concentrations of 1×10^{-12} to 1×10^{-2} . The electrodes were used first without conditioning and then conditioned for two hours in 0.1 M boric acid (pH 10.5). The potential obtained against $\log [B(OH)_4^-]$, is plotted (Figure 6). The low response of the electrode remains despite the change of pH, the average slope was -6 mV/decade. The concentration linear range is similar, for both 3% and 5% electrodes, but the higher slope was obtained with the 3% AzH electrode, besides the standard deviation was lower (Table 2). Because of the results obtained at pH 10 and 10.5, the 3% electrodes were chosen to make the boron determination in water samples.

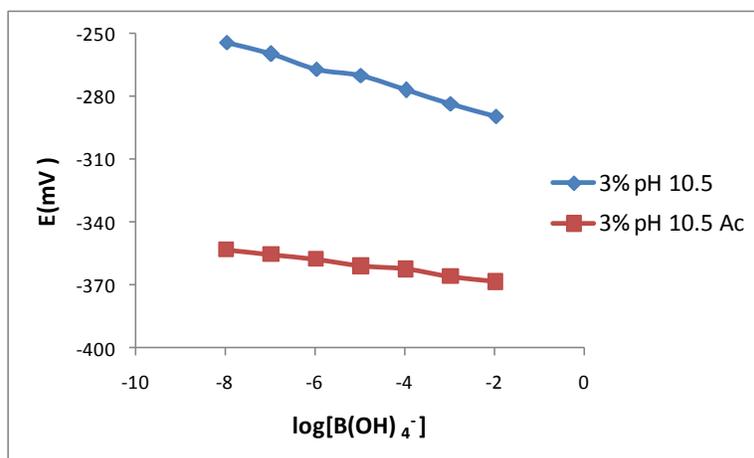


Figure 6. Curves for electrodes AzH 3%, without and with conditioning for 2 hours (0.1 M boric acid, pH 10.5), in response to additions of boron (boric acid, pH 10.5).

Table 2. Values for calibration curves of 3% AzH composite electrodes, without and with conditioning for 2 hours (0.1 M boric acid, pH 10.5).

3% Electrode	Slope	S.D.	R ²	Linear Interval (mol L ⁻¹)
Without conditioning	-7.837	0.027	0.9991	1x10 ⁻⁸ a 1x10 ⁻²
With conditioning 2 h in boric acid 0.1M	-2.575	1.713	0.9973	1x10 ⁻⁸ a 1x10 ⁻²

Effect of pH on potential response of 3% AzH electrodes

To evaluate the effect of pH on the AzH electrode, potential measurements of 1x10⁻⁴ M boric acid solution in phosphate solution at different pH values, were performed in a pH interval of 7-10.8. The study was carried out with both non conditioned electrodes and conditioned electrodes in 0.1 M boric acid solution for 2 hours. The pH of the phosphate solutions was adjusted with concentrated HCl and/or KOH flakes. Figure 7 shows no significant potential variation of the electrode response between pH 7 and 10, but at pH values above 10, the potential decreases. This is probably due to the presence of polynuclear boron

species. The response is similar for electrodes with and without conditioning, although the conditioned ones exhibit less potential variation between pH 7 and 10. In addition, the studies at pH 10 and 10.5 described in the previous sections, indicate a better response for the 3% AzH electrode at pH values around 10.

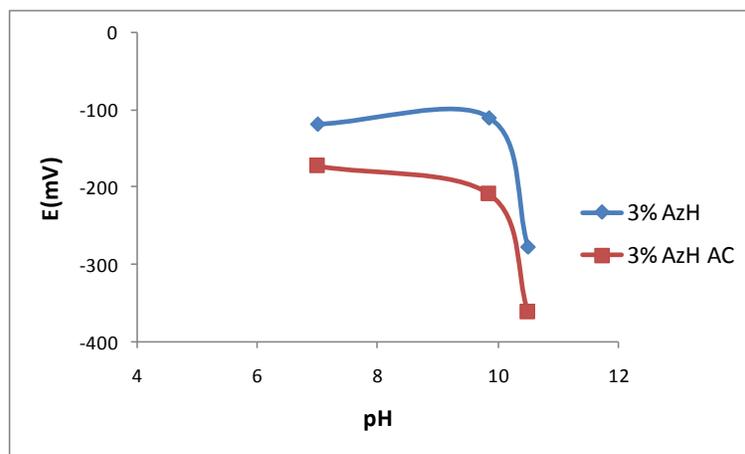


Figure 7. Effect of pH on the 3% AzH composite electrode.

Determination of boron in synthetic water using 3% AzH composite electrodes

In order to optimize the determination of boron in water and eliminate possible variations, the standard addition method was used [29]. This method applied to the use of selective electrodes is based on Equation 4. According to the standard addition method the following considerations were made, V_0 is the initial volume of the sample, C_x the initial concentration of the analyte, V_s the volume of standard added and C_s the concentration of the standard. The total concentration of analyte after adding the standard will be $(V_0C_x + V_sC_s) / (V_0 + V_s)$. Substituting this expression in equation 4, instead of [B] and doing the necessary transformations, leads to Equation 5, where k and S are constants from Equation 4. The entire substitution process is in Annex c

$$(V_0 + V_s)10^{E/S} = 10^{k/S} V_0 C_x + 10^{k/S} C_s V_s \quad (5)$$

To apply the standard addition method is necessary to know the value of S , in Equation 4. S can be calculated with a calibration curve constructed with standard solutions. For this, measurements were

made in 3 mL of 1 M phosphate solution at pH 10.65-10.50. Standard solutions of boric acid (1×10^{-5} M to 1×10^{-4} M) were added, for concentrations corrected by dilution from 1×10^{-7} M to 4×10^{-6} M. After each addition the potential was measured. This procedure was made with three different 3% AzH composite electrodes. The potentials were plotted against $\log [B(OH)_4^-]$, borate concentration from boric acid. Table 3 summarizes the results found regarding the analytical parameters displayed by the 3% AzH composite electrode. The slope obtained for each curve is the S value that applies in Equation 5.

Table 3. 3% AzH composite electrodes potentiometric responses to borates (added as boric acid).

Electrode	Slope (mV)	R ²	Linear interval (mol L ⁻¹)
1	-18.527	0.9992	$1 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-6}$
2	-7.987	0.9917	$1 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-6}$
3	-16.119	0.9979	$3 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-6}$

Standard addition curves were performed for each electrode, the potential of 3 mL of 1 M phosphate solution at pH 10.65-10.50 with an initial concentration of 1×10^{-7} M of borates (added as boric acid) was measured and then several additions of 1×10^{-4} M boric acid standard solution (pH 10.5) were made, measuring the potential response with each addition. Three 3% AzH electrodes were used. The potential results obtained were used in Equation 5, where V_0 is the initial volume of the system, V_s is the added volume of standard solution, S is a constant obtained previously (Table 3), C_s is the concentration of the standard solution and C_x is the initial concentration of borates. The calculated values $(V_0 + V_s) 10^{E/S}$ were plotted against V_s . The slope and intercept of the line obtained, allow us to know the borate concentration at the start.

The correlation factors are acceptable although some points had to be removed to achieve the maximum linearity. The mean value for the initial borate concentration, exceeded the expected value and the most likely causes of this are that the standard solution is not well prepared, the standard concentration or spiked aliquots of this were not appropriate (Table 4).

Table 4. Borate concentration values obtained using 3% AzH composite electrodes, by standard addition method, in synthetic water.

3% AzH Electrode	Borate concentration (mol L⁻¹)
1	1.37 x10 ⁻⁶
2	1.8 x10 ⁻⁶
3	2.3 x10 ⁻⁶
Mean	1.82 x10 ⁻⁶
S.D.	4.65x10 ⁻⁷

Determination of boron in polluted river water samples using 3% AzH composite electrodes

Boron content in water samples from the river El Salto in the town of Tenancingo, Mexico, was determined by the standard addition method, performing 4 replicas with three 3% AzH electrodes. After passing the water sample through filter paper, one milliliter was taken and make up to 5 mL with 1 M phosphate solution at pH of 10.6 in a 5 mL volumetric flask. For the analysis, a 3 mL aliquot of the sample solution prepared was taken and the potential was measured. Then suitable additions of 1×10^{-4} M boric acid standard solution were added and the corresponding potential response, after each addition, was measured. The results were obtained by following the previous section graphic procedure.

An additional boron determination for the same samples of polluted river water was performed for comparison purposes, by the curcumin method, according to the procedure described in the Standard Methods [30]. 2.5 mL of filtered river water sample were taken and make up to 5 mL with deionized water in a 5 mL volumetric flask.

The results showed an average of 0.1333 ± 0.0008 mg B/L using the potentiometric method with 3% AzH composite electrodes and with the spectrophotometric method of the Standard Methods, the average was 0.17541 ± 0.00671 mg B/L. The most accurate results were obtained with the composite electrodes, with

the curcumin method the standard deviation was higher, this probably due to interference from other ions present in the river samples. Table 4 shows a summary of the results obtained.

Table 5. Determination of boron concentration in river water samples from El Salto, Tenancingo, Mexico, using 3% azomethine-H selective composite electrodes and by the curcumin method [29].

3% AzH Electrode	Borate concentration mol L⁻¹ (mg B L⁻¹)		Curcumine method mg B L⁻¹
1	1.28x10 ⁻⁵ (0.13888)		
2	1.22x10 ⁻⁵ (0.13152)	1	0.16744
3	1.19x10 ⁻⁵ (0.12864)	2	0.18079
4	1.24x10 ⁻⁵ (0.13441)	3	0.17531
Mean	1.23x10 ⁻⁵ (0.13336)	Mean	0.17451 ± 0.00671
S.D.	4.04x10 ⁻⁷		
mg B/L	0.13336 ± 0.00437		

3% AzH composite electrodes selectivity test

In order to optimize the potentiometric analysis, it is necessary to know the capacity of selectivity of the electrodes, the effect of other ions present in solution.

The response of the 3% AzH electrodes in the presence of interfering ions (at two different concentrations) was evaluated. Potential response of a 1x10⁻⁴ M borate solution (added as boric acid, at pH 10.5) in 1 M phosphate solution, was measured. Then, suitable aliquots of sodium chloride 1x10⁻³ M and 0.1 M solutions were added, and potential is measured after each adding. The concentrations of the interfering ion were 1x10⁻⁶ M and 1x10⁻²M. The same procedure was performed for the interfering anions NO₃⁻, SO₄²⁻ and CO₃²⁻. All measurements were carried out in 1 M phosphate solution at pH range 10.23 - 10.50.

The percentage variation of the potential for mixed solutions (interfering ion/borates) with respect to the potential obtained only with borates (added as boric acid 1x10⁻⁴ M) was calculated. Table 5 presents the average results of three replicates.

Table 6. Percentage variation of potential responses for 3 % AzH composite electrodes for mixed solutions (in the presence of borates, added as boric acid 1×10^{-4} M)

(Anion) ^a	mol L ⁻¹	variation ^b %
Cl ⁻	1×10^{-6}	3.3889
Cl ⁻	1×10^{-2}	14.0433
NO ₃ ⁻	1×10^{-6}	3.7347
NO ₃ ⁻	1×10^{-2}	12.8520
SO ₄ ²⁻	1×10^{-6}	1.4972
SO ₄ ²⁻	1×10^{-2}	5.8013
CO ₃ ²⁻	1×10^{-6}	1.0278
CO ₃ ²⁻	1×10^{-2}	6.8185

^aInterfering ion

^bCalculated respect to -129.94 mV, the potential obtained for borate solution 1×10^{-4} M.

By means of an F test , it was determined that none of the Cl⁻ , NO₃⁻ , SO₄²⁻ and CO₃²⁻ anions interfere significantly in the 3% AzH electrode response, being sulphates and carbonates, charge 2- , those with less interference effect, and chloride is the most probable interfering ion. And because of the low response of the AzH electrodes, it is possible that the interfering effect of chloride ions may increase, if concentration of chloride is high.

Conclusions

A method to determine boron, in small amounts, in water was developed. The results obtained for the potentiometric determination of boron with AzH electrodes and by the spectrophotometric method, are similar and the standard deviation was smaller with the potentiometric. In addition, the spectrophotometric method, is expensive, is laborious and time consuming, it spends a greater amount of reagents and generates more waste. In contrast, the proposed method turns out to be simple and accessible, takes less time, generates little waste solutions and no pretreatment of the water samples was needed. The

results obtained are good for a first draft methodology using boron selective electrodes. However, the methodology can be improved by optimizing the composition of the electrodes. A concentration of 1% AzH in the initial graphite mixture, can favor a more homogeneous electrode surface, allowing better contact with borate ions. It is also necessary to improve the control of temperature and pH value.

References

- [1] R. Rees, B.H. Robinson, M. Menon, E. Lehmann, M.S. Günthardt-Goerg, R. Schulin, Boron Accumulation and Toxicity in Hybrid Poplar (*Populus nigra euramericana*), *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 10538–10543.
- [2] M. Tanaka & T. Fujiwara, Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants, *Pflügers Arch - Eur J Physiol.* 456 (2008) 671–677.
- [3] M.A. Velázquez, J.L. Pimentel, M. Ortega, Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado, *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27 (2011) 19-30.
- [4] Z.Q. Zhao, C.Q. Liu, Anthropogenic inputs of boron into urban atmosphere: Evidence from boron isotopes of precipitations in Guiyang City, China, *Atmospheric Environment* 44 (2010) 4165-4171
- [5] R.J. Xu, X.R. Xing, Q.F. Zhou, G.B. Jiang, F.S. Wei, Investigations on boron levels in drinking water sources in China, *Environ Monit Assess* 165 (2010) 15–25.
- [6] T. Sasaki, Y. Sakai, T. Hongo, A. Lizuka, A. Yamasaki, Preparation of a Solid Adsorbent Derived from Concrete Sludge and its Boron Removal Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 5813–5817.
- [7] Ö. Emiroğlu, A. Çiçek, N. Arslan, S. Aksan, M. Rüzgar, Boron Concentration in Water, Sediment and Different Organisms around Large Borate Deposits of Turkey, *Bull Environ. Contam. Toxicol.* 84 (2010) 427–43.
- [8] R.O. Nable, G.S. Bañuelos, J.G. Paull, Boron toxicity. *Plant Soil* 193 (1997) 181–198.
- [9] A. Stiles, D. Bautista, E. Atalay, M. Babaoğlu, N. Terry, Mechanisms of boron tolerance and accumulation in plants: A physiological comparison of the extremely boron-tolerant plant species, *Puccinellia distans*, with the moderately boron-tolerant *Gypsophila arrostil*, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 7089–7095.

- [10] A.E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M.M. Kocakerim, E. Kocadagistan, An empirical model for kinetics of boron removal from containing wastewaters by the electrocoagulation method in batch reactor, *Desalination* 230 (2008) 288-297.
- [11] R.S. Ayers & D.W. Westcot, *Water Quality for Agriculture*. FAO Irrigation and Drainage paper. 29 Rev. 1. Rome, 1985.
- [12] K. Miwa & T. Fujiwara, Role of Boron in Plant Growth and its Transport Mechanisms, in: R. Hell and R.-R. Mendel (eds.), *Cell Biology of Metals and Nutrients*, Plant Cell Monographs 17, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010. pp. 1-15.
- [13] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR. Toxic substances portal: boron. [Internet] Accessed on 9 Dec 2013. Available from <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp26.pdf>
- [14] WHO Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, 2011. Accessed on 9 Dec 2013. Available from http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/9789241548151_ch08.pdf
- [15] A. Şimşek, D. Korkmaz, Y.S. Velioglu, O.Y. Ataman, Determination of boron in hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry, *Food Chem.* 83 (2003) 293–296.
- [16] I. López, P. Viñas, R. Romero, M. Hernández, Preconcentration and determination of boron in milk, infant formula, and honey samples by solid phase extraction-electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B.* 64 (2009) 179-183.
- [17] F.J. López, E. Giménez, F. Fernández. Analytical study on the determination of boron in environmental water samples, *Fresenius J Anal Chem.* 346 (1993) 984-987.
- [18] D.L. Harp. Modifications to the azomethine-H method for determining boron in water. *Anal. Chim. Acta* 346 (1997) 373-379.
- [19] G. Somer, S. Sezer, M. Dogan, S. Kalayci, O. Sendil, Preparation and properties of a new solid state boron ion selective electrode and its application, *Talanta* 85 (2011) 1461-1465.
- [20] R. Anzari, A.F. Delavar, A. Mohammad-khah, A solid state Cr(VI) ion-selective electrode based on polypyrrole. *Microchim. Acta.* 178 (2012) 71-79.
- [21] N.H. Chou, J.C. Chou, T.P. Sun, S.K. Hsiung, Differential type solid-state urea biosensors based on ion-selective electrodes, *Sens Actuators B130* (2008) 359-366.
- [22] E. Lindner, B.D. Pendley, A tutorial on the application of ion-selective electrode potentiometry: An analytical method with unique qualities, unexplored opportunities and potential pitfalls; Tutorial, *Anal. Chim. Acta* 762 (2013) 1-13.
- [23] C. Zuliani, D. Diamond, Opportunities and challenges of using ion-selective electrodes in environmental monitoring and wearable sensors -Review article, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 29–34.
- [24] H. Matsuo, Y. Miyazaki, H. Takemura, S. Matsuoka, H. Sakashita, K. Yoshimura, 11B NMR study on the interaction of boric acid with Azomethine H. *Polyhedron* 23 (2004) 955–961.
- [25] L. Bolaños, K. Lukaszewski, I. Bonilla, D. Blevins, Why Boron? Review, *Plant Physiol and Biochem* 42 (2004) 907–912.

- [26] J. Wolska & M. Brijak, Methods for boron removal from aqueous solutions – A review. *Desalination* 310 (2013) 18-24.
- [27] J.C. Botello, E. Morales-Domínguez, J.M. Domínguez, A. Gutierrez, A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, A new nuclear magnetic resonance algorithm to determine equilibrium constants of the species in the B(III)-H₂O system. *Spectrochim Acta, Part A* 59 (2003) 1477-1486.
- [28] D. Ramírez, M.T. Ramírez, G. Alarcón, A. Rojas, M. Palomar, M.A. Romero, Development a Boron Potentiometric Determination Methodology Using a Carbon Paste Electrode Modified with a β -Cyclodextrine- Azomethine-H Inclusion Complex. *ECS Transactions*. 20-1(2009) 13-19.
- [29] D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, eighth ed. Freeman & Co. 2005. pp 330-338.
- [30] *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, twentieth ed. 1998. pp 4-21-22.

3.2. Discusión general

Los resultados obtenidos muestran que la azometina-H puede mezclarse como elemento de reconocimiento en un electrodo selectivo, para ser utilizado en la determinación de boro. La AzH se mantuvo fija en la matriz de composite, la pérdida fue mínima durante un intervalo de tiempo promedio de 2 horas, tiempo suficiente para realizar un análisis. Cuando se aplicó de manera adecuada la capa de glutaraldehído, la respuesta de los electrodos no presentó cambio significativo en comparación a la respuesta que se tiene cuando no se aplica la capa del compuesto.

En cuanto al efecto del acondicionamiento, la respuesta fue similar sin y con acondicionamiento. Esto hecho podría ayudar para poder obtener información acerca del proceso que se lleva a cabo sobre la superficie del electrodo y que permite la determinación de boro.

Los electrodos con 3 % de AzH presentaron comportamiento más consistente a lo largo de la experimentación. Los de 5 % en ocasiones daban respuestas altas (pendientes de alrededor de 20 mV), pero no se lograba repetir el mismo resultado. Las respuestas potenciométricas de los electrodos selectivos a aniones, tienen la característica de que los valores de potencial se hacen más negativos conforme aumenta la concentración del anión, dando pendientes positivas de las curvas obtenidas cuando se grafican los valores de potencial contra el $\log[\text{analito}]$. Sin embargo, en varias ocasiones, se obtuvieron respuestas de potencial con pendientes negativas, esto se presentó con mayor frecuencia con electrodos de 5 % y valor de pH de 7. Trabajando a valores de pH mayores de 10, ésta tendencia casi desapareció y se obtuvieron pendientes positivas.

La selectividad de los electrodos frente a cuatro diferentes aniones fue buena. Los aniones que interfieren menos, debido a su tamaño y mayor carga, fueron los carbonatos y los sulfatos, en concentración 1×10^{-6} M. Los aniones con carga 1- en concentración 1×10^{-2} M, más parecidos a los iones borato afectaron en mayor grado la respuesta potenciométrica. Se puede disminuir el efecto de estos aniones, dando un tratamiento previo a la muestra para removerlos.

Al aplicar el método de adición de patrón para determinar el boro con agua sintética y con muestras, se obtuvieron mejores resultados, resolviendo el problema de reproducibilidad. La determinación de boro en muestras utilizando los electrodos dio resultados parecidos e incluso mejores (menor desviación estándar) que los correspondientes logrados con el método de la curcumina. Además de que dicho método fue más laborioso, tardado y se gastaron soluciones y reactivos en mayor cantidad.

Para las diferentes curvas de calibración obtenidas con los electrodos de composición 3 % de azometina-H, se obtuvo un intervalo lineal promedio de 1×10^{-7} a 1×10^{-3} M que corresponde a 0.00108 a 10.81 mg B/L. Los datos de tolerancia en la tabla 1.1 nos dicen que los cultivos más sensibles toleran un máximo de 0.5 mg B/L, el electrodo de azometina-H alcanza a detectar cantidades más pequeñas que este valor. Los cultivos tolerantes llegan a la tolerancia máxima de 6 mg B/L y los más tolerantes hasta 15 mg B/L. La mayoría de los cultivos de importancia están entre valores de 0.5 a 1.0 mg B/L de tolerancia. El electrodo puede detectar sin problemas estas concentraciones. En cuanto a los límites máximos permisibles de boro en agua para beber, la mayoría están dentro del intervalo lineal de los electrodos.

También supera al límite de detección reportado para el método espectrofotométrico, que es de 0.05 mg B/L y es comparable al reportado para espectroscopia de plasma, de 0.003 mg B/L

3.3. Conclusiones

La azometina-H puede utilizarse como sensor de boro en electrodos selectivos tipo composite, haciendo los debidos cambios en las condiciones del sistema de análisis.

La metodología propuesta, utilizando electrodos composite de azometina-H es sencilla, se realiza en menor tiempo, requiere de volúmenes pequeños de soluciones, el tratamiento de la muestra es mínimo y se generan menos desechos. La determinación de boro utilizando el método de adición estándar dio mejor resultado que realizarlo directamente con la ecuación de Nernst. La selectividad del electrodo fue buena para boro ante sulfatos, carbonatos, nitratos y cloruros. Siendo los carbonatos y sulfatos los que menos afectaron la respuesta de los electrodos para boro.

Por los resultados obtenidos podemos decir que es factible, utilizando un potenciómetro portátil, la adaptación de ésta propuesta a determinaciones *in situ*. De este modo podría ser de utilidad en el sector agrícola y en el correspondiente encargado de evaluar la calidad del agua. En general los electrodos selectivos a iones son una buena opción en el área de análisis químico, clínico y ambiental. En el área ambiental su uso comienza a tomar mayor importancia y se espera poder superar las limitaciones de estos dispositivos para poder implementarlos en metodologías factibles para análisis de agua, suelo y aire.

REFERENCIAS

- Alarcón-Angeles, G., Corona-Avendaño, S., Rojas-Hernández, A., Romero-Romo, M. A., & Ramírez-Silva, M. T. (2005). Evaluation of the acidity constants of the 4-hidroxy-5-[salicylideneamino]-2-7-naphthalenedisulfonic acid (Azomethine-H) using UV-vis spectrophotometry. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(1-2), 313-319.
- ATSDR, T. B. (2010). ToxFAQs™:Boro. Retrieved 24/11/2011, 2011
- Becerril, J. E. (2009). Contaminantes emergentes del agua. *Revista Digital Universitaria*, 10(8), 1-7
- Camacho-Cristóbal, J. J., Rexach, J., & González-Fontes, A. (2008). Boron in Plants: Deficiency and Toxicity. *Journal of Integrative Plant Biology*, 50(10), 1247-1255.
- Chávez, A., Maya, C., Gibson, R., & Jiménez, B. (2011). The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution*, 159(5), 1354-1362.
- Dannel, F., Pfeffer, H., & Römheld, V. (2002). Update on Boron in Higher Plants - Uptake, Primary Translocation and Compartmentation. *Plant Biology*, 4(2), 193-204.
- Domingues, D., Meire, S., Cazerta, A. P., Elias, V., Seizo, E., Furtado, E. L., et al. (2005). Boron transport in Eucalyptus. 2. Identification in silico of a putative boron transporter for xylem loading in eucalypt. *Genetics and Molecular Biology, Brazil*, 28(3), 625-629.
- Dotsika, E., Poutoukis, D., Michelot, J. L., & Kloppmann, W. (2005). Stable isotope and chloride, boron study for tracing sources of boron contamination in groundwater: Boron contents in fresh and thermalwater in different areas in Greece. *Water, Air & Soil Pollution*, 174(1-4), 19-32.
- EPA, E. P. A. (2008). *healtheffects_ccl2-reg2_boron.pdf (application/pdf Object)*. Retrieved from http://www.epa.gov/safewater/ccl/pdfs/reg_determine2/healtheffects_ccl2-reg2_boron.pdf.
- Harris, D. C. (2007). *Análisis Químico Cuantitativo* (3a. (6a edición orinal) ed.). Barcelona-España: Reverté.
- Ježková, J., Musilová, J., & Vytřas, K. (1997). Potentiometry with perchlorate and fluoroborate ion-selective carbon paste electrodes. *Electroanalysis*, 9(18), 1433-1436.
- Junya, K., YoshiokaToshiaki, & Tadaaki, M. (2006). Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF₄⁻) followed by ion chromatography Original Research Article
- Analytica Chimica Acta, Volume 570, Issue 1, 7 June 2006, Pages 65-72. *Analytica Chimica Acta*, 570(1), 8.
- Krejčová, A., & Černohorský, T. (2003). The determination of boron in tea and coffee by ICP–AES method. *Food Chemistry*, 82(2), 303-308.
- Lindner, E., & Pendley, B. D. (2013). A tutorial on the application of ion-selective electrode potentiometry: An analytical method with unique qualities, unexplored opportunities and potential pitfalls; Tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 762(0), 1-13.
- Ma, L., Zhang, Z., & Li, Q. (2011). Spectrophotometric determination of boron based on charge transfer reaction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(3), 599-602.
- Malavé, A. (2005). Los suelos como fuente de boro para las plantas. *Revista UDO Agrícola, Venezuela*, 5(1), 10-26.
- Masson, P., Dalix, T., & Bussière, S. (2010). Determination of Major and Trace Elements in Plant Samples by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41(3), 231-243.
- Matsuo, H., Miyazaki, Y., Takemura, H., Matsuoka, S., Sakashita, H., & Yoshimura, K. (2004). 11B NMR study on the interaction of boric acid with Azomethine H. *Polyhedron*, 23(6), 955-961.

- Miwa, K., & Fujiwara, T. (2010). Role of Boron in Plant Growth and its Transport Mechanisms In R. Hell & R.-R. Mendel (Eds.), *Cell Biology of Metals and Nutrients, Plant Cell Monographs* (Vol. 17). Berlin: Springer-Verlag.
- Nakagawa, Y., Hanaoka, H., Kobayashi, M., Miyoshi, K., Miwa, K., & Fujiwara, T. (2007). Cell-type specificity of the expression of OsBOR1, a rice efflux boron transporter gene, is regulated in response to boron availability for efficient boron uptake and xylem loading. *The Plant Cell*, *19*, 2624-2635.
- Ohyama, S., Abe, K., Ohsumi, H., Kobayashi, H., Miyazaki, N., Miyadera, K., et al. (2009). Full automated measuring equipment for aqueous boron and its application to online monitoring of industrial process effluents. *Environmental Science and Technology*, *43*(11), 4119-4123.
- Organization, W. H. (2011). Guidelines for Drinking Water Quality.
- Ramírez Ortega, D., Ramírez Silva, M. T., Palomar Pardavé, M., Alarcón-Ángeles, G., Rojas Hernández, A., & Romero Romo, M. (2009). *Development a boron potentiometric determination methodology using a carbon paste electrode modified with a β -cyclodextrine-azomethine-h inclusion complex*.
- Resano, M., Briceño, J., Aramendía, M., & Belarra, M. A. (2007). Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues. *Analytica Chimica Acta*, *582*(2), 214-222.
- Roa-Morales, G., Galicia, L., Rojas-Hernández, A., & Ramírez-Silva, M. T. (2005). Electrochemical study on the selective formation of [Pb(cyclodextrin)₂]⁺ surface inclusion complexes at the carbon paste electrode/C104⁻/M interphase. *Electrochimica Acta*, *50*(9), 1925-1930.
- Rodier, J., & Geoffray, C. (1989). *Análisis de aguas: aguas naturales, aguas residuales y aguas del mar*.
- SAGARPA. (2009). Monitor Agroeconómico 2009 del Estado de México.
- Sasaki, T., Sakai, Y., Hongo, T., Iizuka, A., & Yamasaki, A. (2012). Preparation of a Solid Adsorbent Derived from Concrete Sludge and its Boron Removal Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*(16), 5813-5817.
- Shaaban, M. M. (2010). Role of born in plant nutrition and human health. *American Journal of Plant Physiology*, *5*(5), 224-240.
- Tanaka, M., & Fujiwara, T. (2008). Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants. *Pflugers Archiv: European Journal of Physiology*, *456*, 671-677.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part 1. *Pure and Applied Chemistry*, *72*(10), 1851-2082.
- Viana, M. L. d., & Cardozo, C. P. (2008). Diagnóstico de afecciones respiratorias en Campo Quijano Salta-Argentina. *Andes*, *19*, 373-383.
- Wolska, J., & Bryjak, M. (2013). Methods for boron removal from aqueous solutions — A review. *Desalination*, *310*(0), 18-24.
- Álvarez-Romero, G. A. (1997). *Determinación de NH₃ y iones NH₄⁺ empleando electrodos selectivos de iones y análisis por inyección en flujo (F.I.A.)*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F.

Búsqueda en red:

*W. H. Organization in *Guidelines for Drinking Water Quality, Vol.*

http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/, 2011

*C.-. BORO in *NMX-AA-063-SCFI-2001, Vol.*

http://www.agua.org.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=15245:nmx-aa-063-scfi-

[2001-analisis-de-agua-determinacion-de-boro-en-aguas-naturales-residuales-y-residuales-tratadas-metodo-de-prueba&catid=1466:normas-mexicanas&Itemid=100117](#), **2001**.

* CONAGUA-AA in *NMX-AA-051-SCFI-2001*, Vol.

http://www.agua.org.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=15242:nmx-aa-051-scfi-2001-analisis-de-agua-determinacion-de-metales-por-absorcion-atomica-en-aguas-naturales-potables-residuales-y-residuales-tratadas-metodo-de-prueba&catid=1466:normas-mexicanas&Itemid=100117, **2001**.

* CONAGUA in *NOM-230-SSA1-2002*, Vol.

<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/230ssa102.html>, **2002**.

* M. o. t. e. New Zealand in *Drinking water standards for New Zealand*, Vol.

[http://www.moh.govt.nz/moh.nsf/0/12F2D7FFADC900A4CC256FAF0007E8A0/\\$File/drinkingwaterstandardsnz-2005.pdf](http://www.moh.govt.nz/moh.nsf/0/12F2D7FFADC900A4CC256FAF0007E8A0/$File/drinkingwaterstandardsnz-2005.pdf), **2005**.

* G. o. J. Ministry of the Environment in *Japan National Effluent Standards.*, Vol.

<http://www.env.go.jp/en/water/wq/nes.html> Last updated, May 25, 2012.

ANEXOS

ANEXOS A

A. Estudio de estabilidad de la azometina-H y del complejo azometina-H/Boro

Recordando que en el apartado de la metodología se describieron dos sistemas. El primero con azometina-H (0.43 mM) en medio de fosfatos 2 M a un valor de pH de 7. Se hacen corridas de voltamperometría de la solución a diferentes tiempos. La figura A.1a muestra un voltamperograma de la AzH, presenta dos picos de oxidación alrededor de 320 y 832 mV; además de dos picos de reducción, cerca de -200 y -500 mV. Las corrientes máximas de 3 de estos picos (1, 3 y 4) cambian poco con el tiempo, el mayor cambio lo presenta el pico de oxidación 2, que disminuye con el paso del tiempo. La figura A.1b presenta los voltamperogramas inicial (0 minutos) y final (90 minutos), del sistema sin luz.

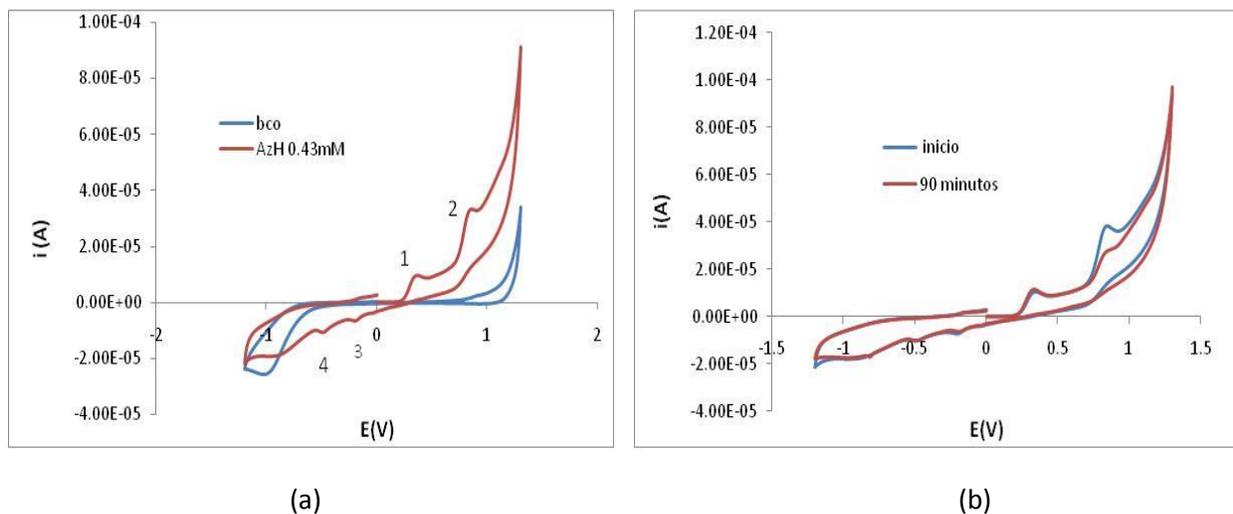


Figura A.1. a) Voltamperograma de la azometina-H, en medio de fosfatos 2 M, pH 7. Presenta 2 picos de oxidación (1 y 2) y dos de reducción (3 y 4). b) Efecto del tiempo de estudio.

Los resultados obtenidos protegiendo al sistema de la luz son parecidos a los anteriores. En la figura A.2 se muestran los voltamperogramas al inicio y a los 90 minutos.

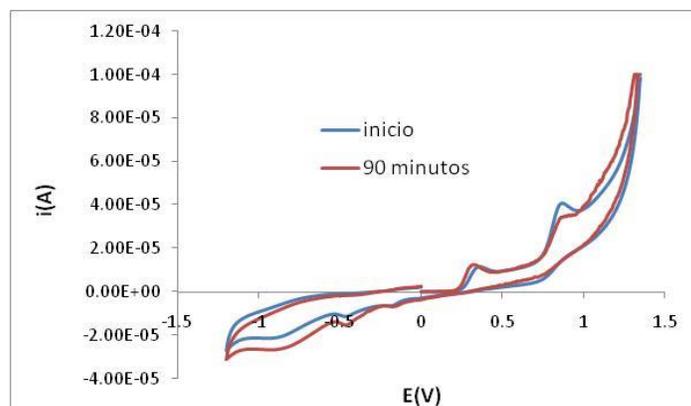


Figura A.2. Voltamperogramas de azometina-H (0.43 nM) en solución, efecto del tiempo.

Se realizó el análisis por triplicado para ambos casos, protegiendo y sin proteger la celda de la luz. El gráfico A.3 muestra el promedio de las corrientes máximas de los picos observados en el voltamperograma de la azometina-H, 0.43 mM (Figura A.1). Como ya se había observado en las figuras anteriores, es el pico 2 el que tiene mayor variación con el tiempo. Esta tendencia se observa con protección y sin protección de la celda.

Se determinó un porcentaje de variación de corriente de 2.01 % para el caso del sistema en condiciones ambientales y presencia de luz y un 1.8 % en el caso de ausencia de luz. La diferencia es ligeramente menor.

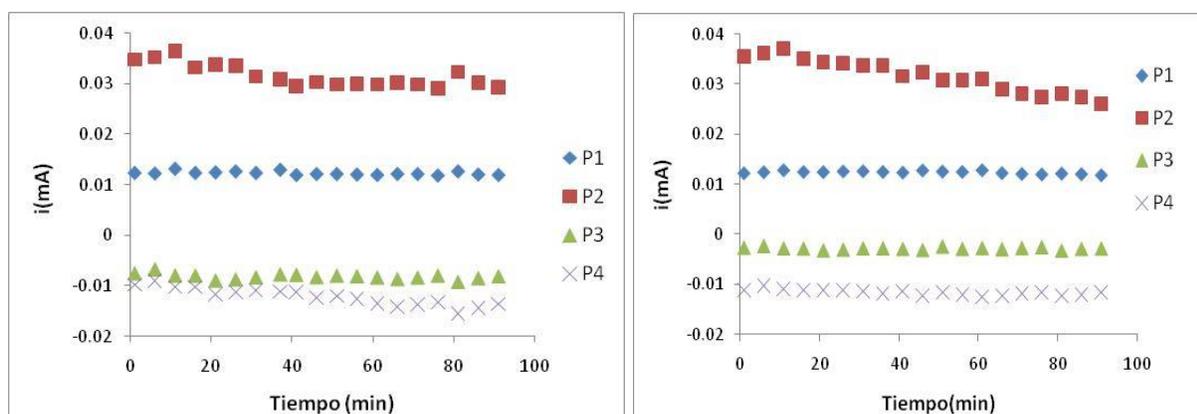


Figura A.3. Corrientes máximas para los picos 1,2,3 y 4. a) Con luz y b) sin luz.

Para el sistema 2 con adiciones de ácido bórico, presenta mejores resultados en ausencia de luz, por ello sólo se muestran aquí los obtenidos para dicho caso. En el caso del complejo azometina-H/boro, sistema 2, se observa que la corriente máxima de pico disminuye cuando se va adicionando ácido bórico. También se observa la formación de dos nuevas bandas una de oxidación en 850 mV y otra de reducción en -1050 mV (Figura A.4)

La azometina-H en solución, medio de fofstafos, pH 7, aparentemente es más estable cuando se protege el sistema de la luz ambiental. Se observa un mayor cambio en la corriente con el tiempo del pico No. 2 de oxidación (820 mV) del mismo modo también este pico presenta mayor cambio cuando el sistema está en presencia de ácido bórico.

Se presentó la formación de dos nuevas señales, que son debidas a la formación del complejo azometina-H/boro. El potencial donde se forma esa nueva señal, podría utilizarse para desarrollar una metodología y determinar boro mediante amperometría.

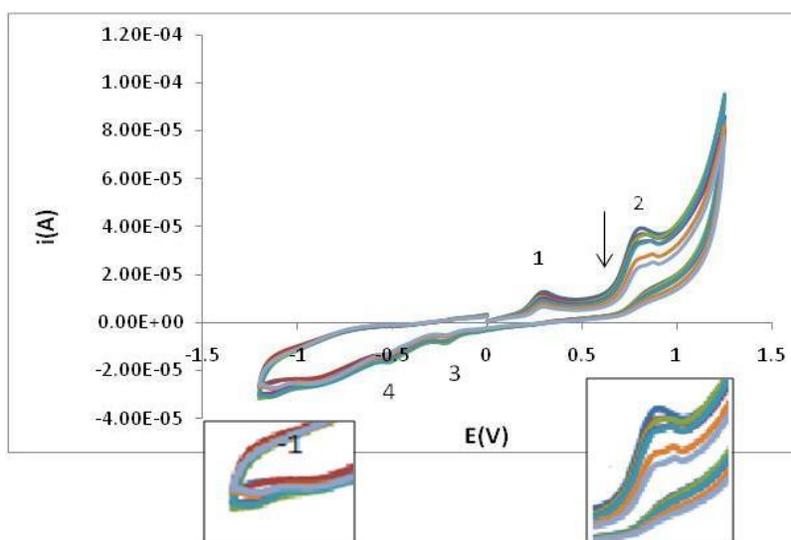


Figura A.4. Voltamperogramas de azometina-H con adiciones de ácido bórico, desde 0.545 mM hasta 5.36 mM. Se observa la disminución de las corrientes máximas de los picos 1 y 2, así como la formación de nuevos picos alrededor de 832 y -1050 mV.

El mismo estudio de azometina-H (0.43 mM) en fosfatos 2 M a valor de pH 7 y con adiciones de ácido bórico se hizo con electrodos composite en blanco. La formación del nuevo pico cerca de 830 mV, también está presente pero comienza a formarse a menor concentración de ácido bórico y se aprecia más claramente (Figura A.5).

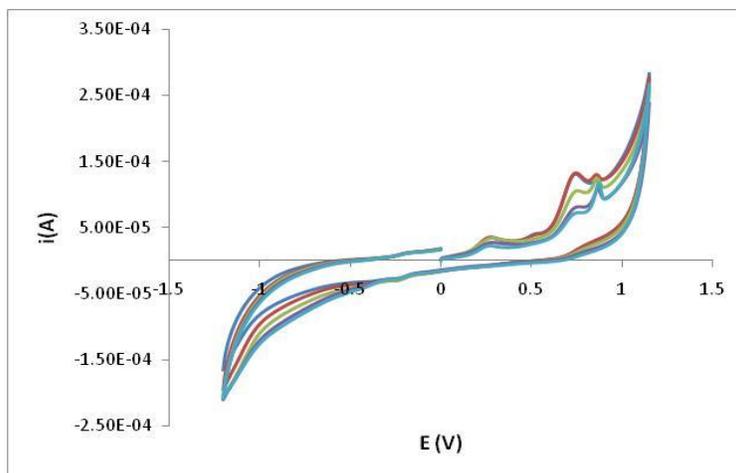


Figura A.5. Voltamperogramas de AzH (0.43mM) con adiciones de ácido bórico, concentraciones de 0.342 mM a 4.95 mM. Se observa fácilmente la formación de un nuevo pico, por la formación del complejo AzH/boro.

ANEXO B

B. Pruebas de difusión de electrodos

Los electrodos composite de azometina-H, tal y como quedan después de su elaboración y curado, sin lijar la superficie; se dejan en 2 mL de solución de fosfatos, valor de pH 7, se cubren de la luz. Se tomaron lecturas de absorbancia y voltamperometría cíclica (con electrodo composite blanco) de la solución cada hora durante las 6 primeras horas y una lectura más a las 24 horas.

A éste sistema se le hizo un análisis espectrofotométrico en un intervalo de longitud de onda de 550 a 200 nm, con blanco de fosfatos, utilizando una celda de flujo y se obtuvieron los espectros UV-Vis, para ambos electrodos (concentración AzH 3 % y 5 %) que se muestran en el Figura B.1. Se observan bandas que aumenta de intensidad con el tiempo. Se siguió la más notoria en el intervalo de trabajo, con una longitud de onda máxima alrededor de 360 nm. En el caso de electrodo al 3 % se observa la formación de otra banda alrededor de 300 nm.

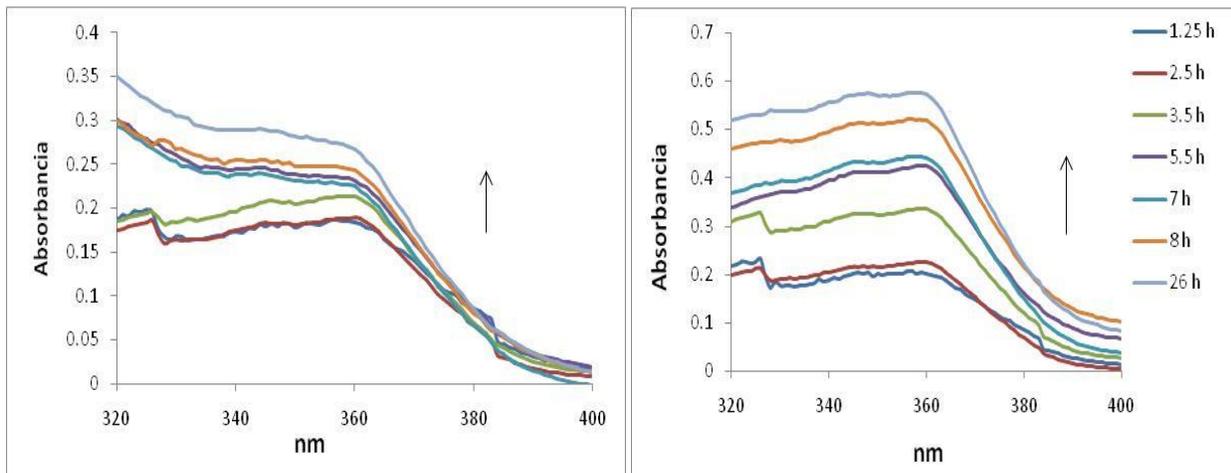


Figura B.1. Espectros UV-Vis de solución que estuvo en contacto con electrodos de azometina-H. Se realizaron a diferentes tiempos (en un intervalo entre 0 y 24 horas). Izquierda, electrodo al 3 % y derecha, el de 5 %.

En la tabla B.1 se presentan los valores de absorbancia máxima de dicha banda como variable dependiente del tiempo. Esto para cada solución donde se mantuvieron los electrodos al 3 % y 5% de AzH. Observando estos gráficos podemos decir que hay difusión del compuesto sensor hacia el medio de trabajo. En las primeras 6 horas se observa una mayor difusión. El electrodo al 5 % presentó mayor difusión que el de 3 % (figura B.2). Al hacer cálculos se tiene una pérdida del 0.011 % para el electrodo al 3 % de AzH y un 0.014 % para el de 5 % de AzH, esto en las 2 primeras horas después de haber estado en solución. Este tiempo es el que se requiere en promedio para realizar un análisis, por tanto es posible trabajar con ellos sin problema. Sin embargo se incluyen los resultados obtenidos del efecto de adicionar una capa de glutaraldehído a la superficie de los electrodos en la respuesta potenciométrica, misma que se agregó con el fin de evitar la pérdida de la AzH, los resultados e presentan en el siguiente apartado.

Tabla B.1. Absorbancia de bandas en 360 nm para prueba de difusión de electrodo al 3% y 5 % de AzH, tomadas a diferentes tiempos.

	3 %	5 %
Tiempo/h	Absorbancia	
0	-0.0003	-0.0003
1.3	0.1241	0.1932
2.5	0.1236	0.2214
3.5	0.1319	0.3092
5.5	0.1334	0.3587
7.0	0.1400	0.4069
8.0	0.1487	0.4193
26.0	0.1615	0.4944

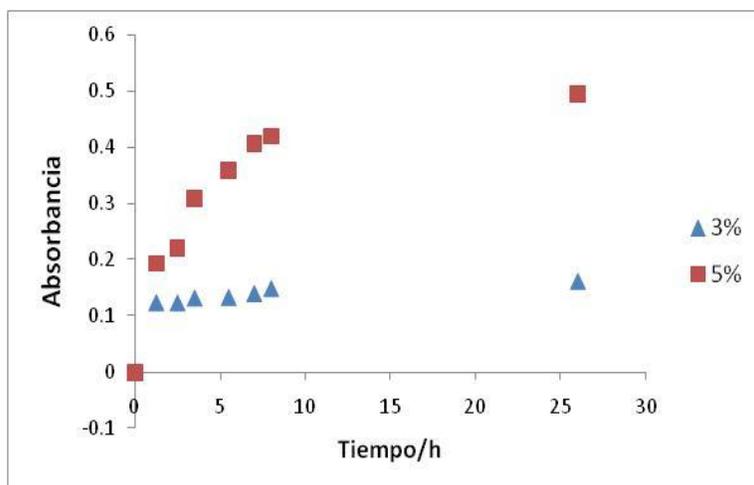
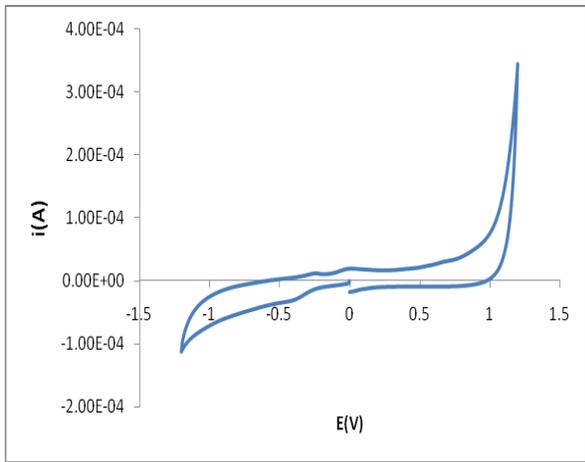
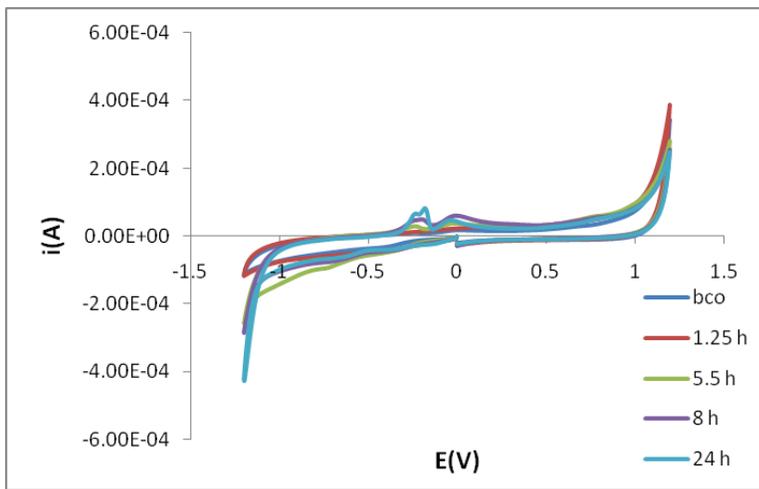


Figura B.2. Absorbancia en función del tiempo para electrodos modificados con azometina-H, 3 % y 5 %. Se observa un mayor aumento de la absorbancia en función del tiempo con el electrodo al 5 % de AzH.

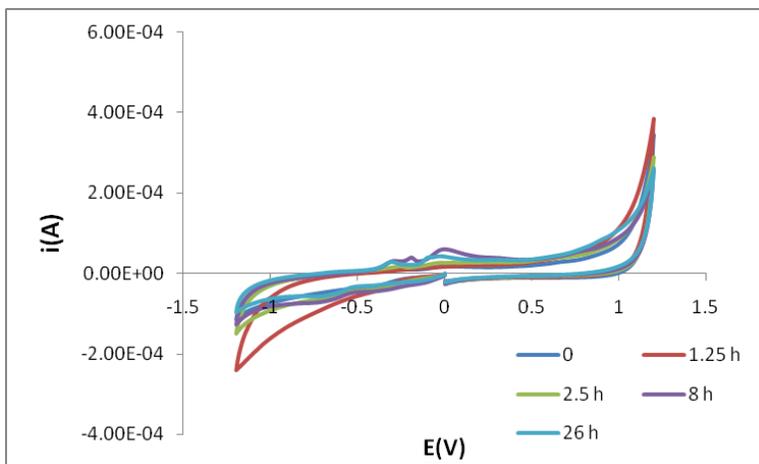
El estudio electroquímico del sistema en que estuvo el electrodo al 3 % muestra la formación gradual de 2 picos alrededor de -220 mV y -30 mV conforme pasa el tiempo. Se observan también dos picos, muy tenues en -340 mV y -680 mV (Figura B.3b). Para la solución donde estuvo el electrodo al 5 % observan picos parecidos en -270 mV y -15 mV y también dos menos notorios en la misma zona que con la concentración menor (Figura B.3c). Sólo se consideraron los primeros porque se aprecian mejor y se observa mayor variación en el tiempo. En la tabla B.2 se muestran las corrientes máximas con el tiempo. Igual que el caso de espectrometría UV-Visible, se presenta tendencia lineal en las primeras horas, después incluso decae la corriente, probablemente debido a la menor concentración que queda sobre la superficie de los electrodos.



(a)



(b)



(c)

Figura B.3. Voltamperogramas de la solución para prueba de difusión donde estuvieron lo electrodos a) inicio; b) al 3 % y c) al 5 %. Velocidad barrido 100 mV/s, intervalo potencial -1200 mV a 1200 mV.

Tabla B.2. Corrientes máximas de picos en -220 mV y -20 mV para electrodos al 3 %; -270 mV y -15 mV para los de 5 % de azometina-H

TIEMPO (HORAS)	3% AZH		5% AZH	
	i (microamperes)			
	Cp1	Cp2	Cp1	Cp2
0	11.4	18.4	10.7	18
1.3	13	23	10	17
2.5	11.7	20.3	17.8	26.3
3.5	21.9	29.1	30.6	35.9
5.5	28.5	37.1	36.4	43.6
7.0	38.6	47.2	42	54
8.0	49.5	60.5	39.6	60.4
26.0	83.4	48.1	28	42.4

Para poder determinar la concentración de azometina-H que se pierde durante el tiempo que dura la realización de una curva de calibración y/o lectura de muestras se realizó una curva de calibración de AzH con una concentración constante de ácido bórico (1×10^{-1} M) en medio de fosfato dibásico de amonio 2 M con valor de pH de 7. Se lee la absorbancia de la solución final resultante de trabajar con los electrodos composite.

Para determinar la concentración de azometina-H que se pierde durante el tiempo que dura la realización de una curva de calibración y/o lectura de muestras se realizó una curva de calibración de AzH, en un intervalo de concentración de 1×10^{-4} M a 1×10^{-8} M. Se hizo otra curva de calibración de AzH y se agregó al sistema una concentración constante de ácido bórico (1×10^{-1} M). Medio de fosfato dibásico de amonio 2 M con valor de pH de 7, para ambas curvas. Los espectros UV-Visible obtenidos se presentan en la figura B.4 En presencia de ácido bórico se aprecian 3 señales entre 280 nm y 450 nm, cuando no hay ácido bórico se observa una sola señal, aunque a concentraciones de 5×10^{-5} M y 1×10^{-4} M se nota el indicio de de esas señales.

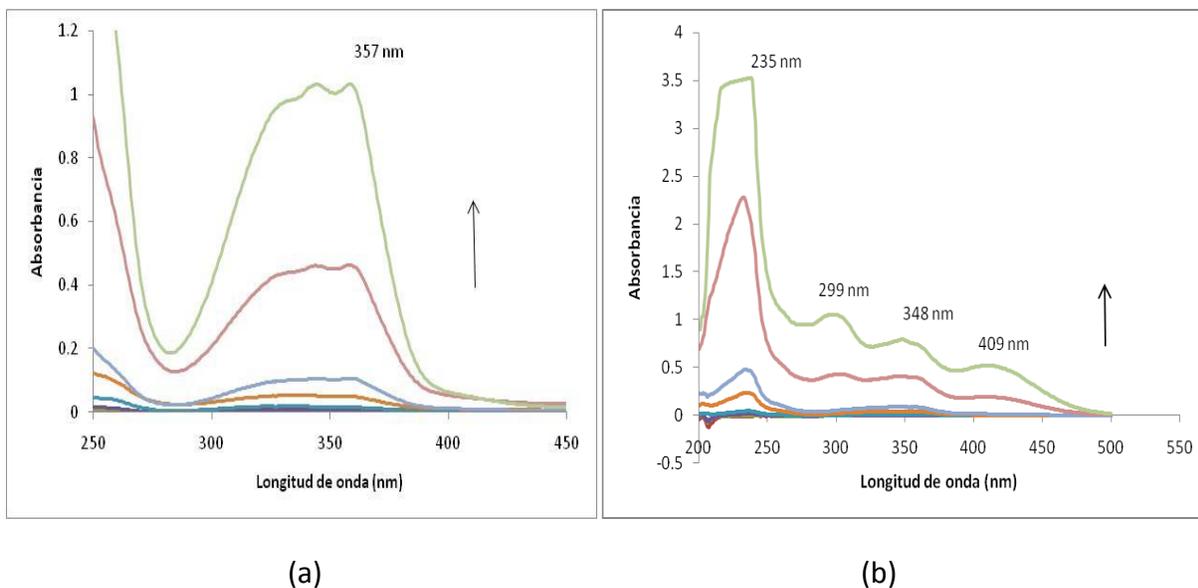


Figura B.4. a) Espectros de estándares de azometina-H en medio de fosfato dibásico de amonio 2 M a pH de 7 y b) espectros estándares de azometina-H mismo medio más ácido bórico 1×10^{-1} M.

Con ácido bórico se aprecia una señal alrededor de 410 nm que indica la formación del complejo AzH/boro. Se eligió seguir la absorbancia en 348 nm que es la longitud de onda que parece seguir el aumento de concentración de azometina-H, se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.999 (Figura B.5). En la figura B.6 se presenta la curva de calibración de azometina-H. Con estas dos curvas se pudo evaluar la pérdida de AzH de los electrodos.

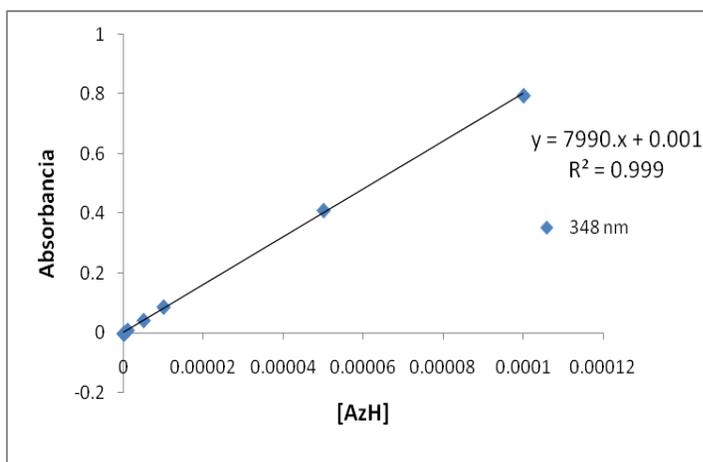


Figura B.5. Curva de calibración para azometina-H en medio de fosfatos a pH de 7 en presencia de ácido bórico 1×10^{-1} M.

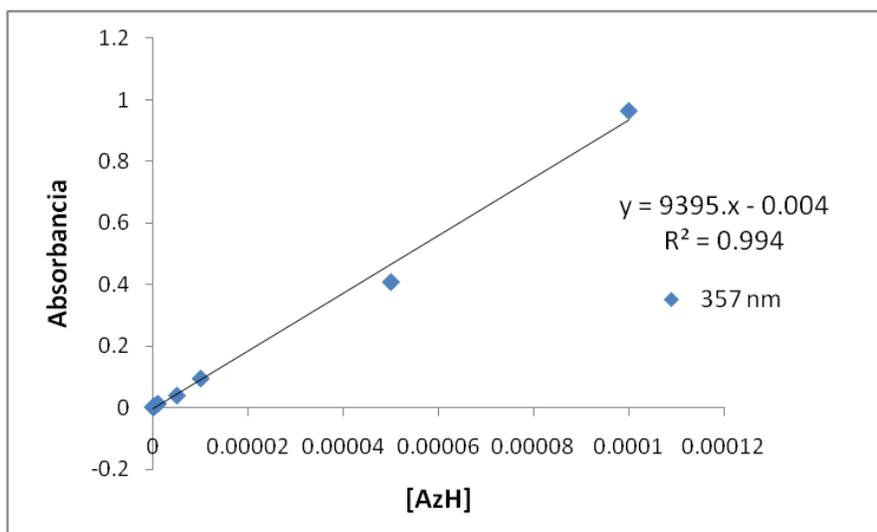


Figura B.6. Curva de calibración para azometina-H en medio de fosfatos a pH de 7.

ANEXOS C

C. Obtención de ecuación para determinar concentración de boratos mediante método de adición patrón

Partiendo de la ecuación para el potencial de una celda potenciométrica utilizando electrodos selectivos a iones:

$$E_{cell} = k + \frac{RT}{zF} \ln[B(OH)_4^-] \quad \text{Ec. C.1.}$$

Al sustituir los valores de las constantes, R, T y F queda la expresión

$$E_{cell} = k + \frac{0.05916}{z} \log[B(OH)_4^-] \quad \text{Ec. C.2.}$$

Denotaremos al término $0.05916/z$ que es la pendiente de la ecuación como S

$$E_{cell} = k + S \log[B(OH)_4^-] \quad \text{Ec. C.3.}$$

Al trabajar con el método patrón vamos a considerar que tenemos un volumen inicial V_0 , concentración inicial de boratos C_x , con volumen añadido de patrón V_s y su concentración C_s . La concentración total de boratos será:

$$[B(OH)_4^-] = \frac{V_0 C_x + V_s C_s}{V_0 + V_s}$$

Si se sustituye el valor de la concentración de boratos en la ecuación Ec. C.3. tendremos

$$E_{cell} = k + S \log \left(\frac{V_0 C_x + V_s C_s}{V_0 + V_s} \right) \quad \text{Ec. C.4.}$$

Despejando a la función logaritmo

$$\frac{E_{cell} - k}{S} = \log \left(\frac{V_0 C_x + V_s C_s}{V_0 + V_s} \right) \quad \text{Ec. C.5.}$$

Con la operación inversa del logaritmo a ambos lados de la ecuación tenemos:

$$10^{\frac{E-k}{S}} = \frac{V_0 C_x + V_s C_s}{V_0 + V_s} \quad \text{Ec. C.6.}$$

Para poder utilizar la expresión Ec. C.6 como una ecuación de primer grado, del tipo $Y = mx + b$, hacemos los siguientes cambios:

$$(V_0 + V_s) 10^{\frac{E-k}{S}} = (V_0 C_x + V_s C_s)$$

Y multiplicamos ambos lados de la ecuación por $10^{k/S}$

$$(10^{\frac{k}{s}}) \left(10^{\frac{E-k}{s}} \right) (V_0 + V_s) = (10^{\frac{k}{s}}) (V_0 C_x + V_s C_s)$$

Seguindo regla de los exponentes para una misma base, se suman los exponentes k/s y E-k/s, que tienen base 10.

$$10^{\frac{E}{s}}(V_0 + V_s) = (10^{\frac{k}{s}})V_0 C_x + (10^{\frac{k}{s}}) V_s C_s$$

Esta expresión ya puede manejarse como una ecuación de primer grado y aplicarse para la determinación de boratos mediante el método de adición patrón

$$10^{\frac{E}{s}}(V_0 + V_s) = (10^{\frac{k}{s}})V_0 C_x + (10^{\frac{k}{s}}) C_s V_s$$

ANEXOS D

D. Evaluación de respuesta de los electrodos con capa de glutaraldehído

El análisis se hizo por triplicado de acuerdo a lo descrito en la metodología. De las tres curvas obtenidas se calculó el promedio de los valores obtenidos de potencial en cada punto de concentración de ácido bórico. Con éste promedio y el logaritmo de la concentración de ácido bórico se obtiene la curva de calibración promedio. Los resultados obtenidos para los electrodos 3 % y 5 % de AzH, se presentan en la tabla C.1.

Tabla C.1. Valores de la curva de calibración respuesta de los electrodos acondicionados de AzH, 3 % y 5 %, frente al log [B].

3% 4H 1X10⁻¹ M	PENDIENTE	R²	INTERVALO LINEAL (M)	5% 21 H 1X10⁻¹ M	PENDIENTE	R²	INTERVALO LINEAL (M)
Primera Corrida	1.145 mV	0.9788	1x10 ⁻¹⁰ a 1x10 ⁻²	Primera corrida	-2.436 mV	0.995	1x10 ⁻⁶ a 1x10 ⁻¹
Segunda corrida	0.4454 mV	0.9735	1x10 ⁻¹⁰ a 1x10 ⁻³	Segunda corrida	0.165 mV	0.958	1x10 ⁻⁷ a 1x10 ⁻¹

Aún con la capa de glutaraldehído la respuesta es baja, el intervalo lineal de concentración abarca unas cinco o seis décadas. Con el electrodo de 5 %, se obtuvo la respuesta más alta, pero de signo negativo, cuando se espera que la pendiente sea positiva. Y para ambos electrodos, se obtuvo una mejor respuesta en la primera corrida. Además de estas pruebas se realizaron más para evaluar el efecto de la capa de glutaraldehído, pero los resultados son parecidos. La respuesta no se vio favorecida con la adición de ésta capa protectora, pero en ocasiones la respuesta disminuía.

ANEXOS E

E. Análisis de muestras usando norma NMX-AA-063-SCFI-2001 (método de la curcumina)

E.1. Reactivos y soluciones

Reactivo de curcumina: se disolvieron 40 mg de curcumina (Fluka, ~ 97%) y 5 g de ácido oxálico (JT Baker, 99.9%) en 80 mL de alcohol etílico (Fermont, 99.9%). Se adicionaron 4 mL de ácido clorhídrico concentrado (JT Baker, 38%) y se afora a 100 ml con alcohol etílico (Fermont, el 99.9%). Solución madre de ácido bórico (100 µg B/mL): se disolvieron 57.16 mg (que estuvieron durante un día en el desecador) de ácido bórico, (JT Baker, 99.6%) en 100 mL de agua desionizada. Solución estándar de boro (1 µg B/mL): se tomaron 250 µL de la solución madre y se aforaron a 25 mL.

Para la lectura de muestras se tomaron alícuotas de 2.5 mL y se aforaron a 5 mL.

E.2. Metodología

Se colocan en nueve recipientes iguales de tamaño y forma distintas cantidades de solución estándar de boro, agua desionizada y reactivo de curcumina (tabla E.1). Un resumen de los pasos realizados para la curva de calibración con nueve puntos se presenta en la siguiente tabla y diagrama de flujo (figura E.1).

Tabla E.1. Preparación de soluciones para curva de calibración de boro utilizando reactivo de curcumina.

	SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE BORO (1 µg /mL) mL	REACTIVO CURCUMINA ml	AGUA DESIONIZADA mL
1	0	4	1
2	0.10	4	0.90
3	0.25	4	0.75
4	0.35	4	0.65
5	0.50	4	0.50
6	0.60	4	0.40
7	0.75	4	0.25
8	0.85	4	0.15
9	1.00	4	0

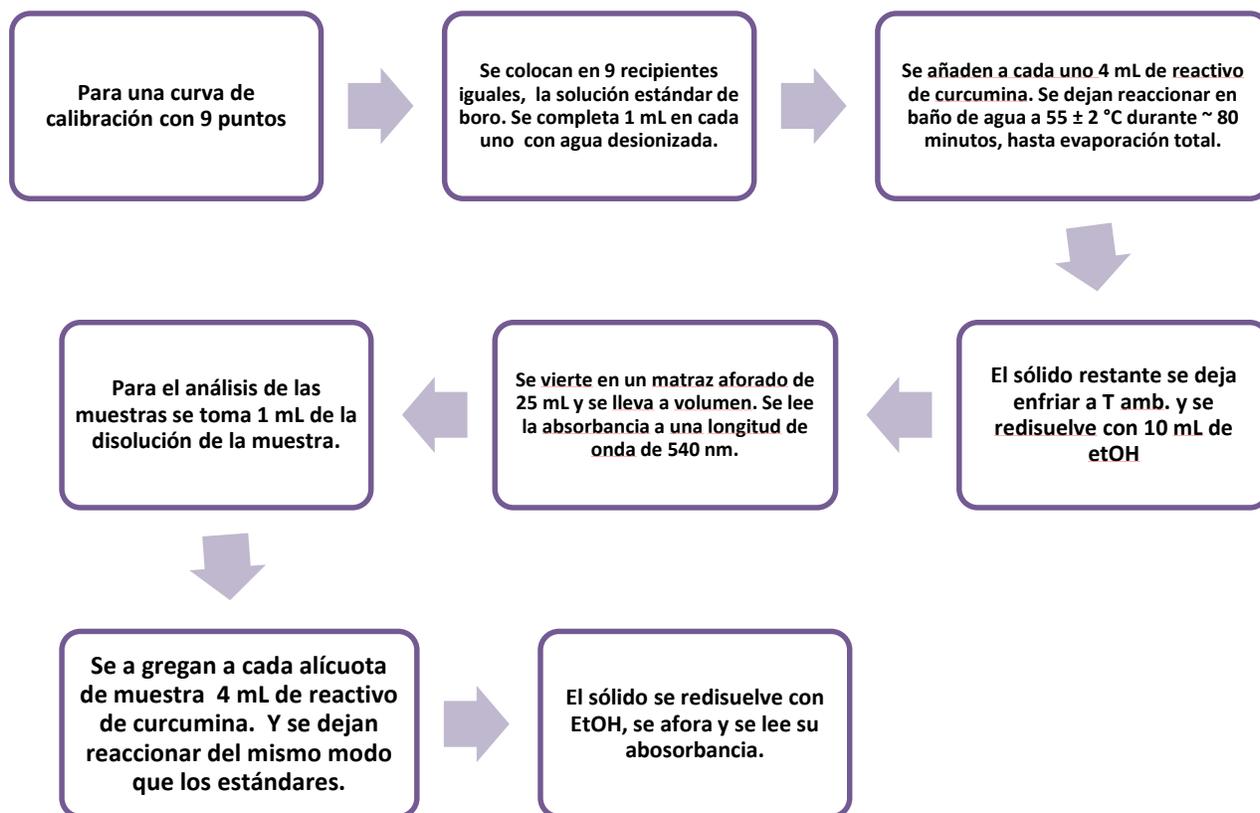


Figura E.1. Diagrama de flujo de actividades realizadas para la determinación de boro utilizando el método de la curcumina.

En todos los estudios, se utilizó material de plástico o libre de boro. Los recipientes de reacción de cada estándar fueron iguales en tamaño y forma, de este modo la evaporación en todos terminaría al mismo tiempo (Figura E.2).

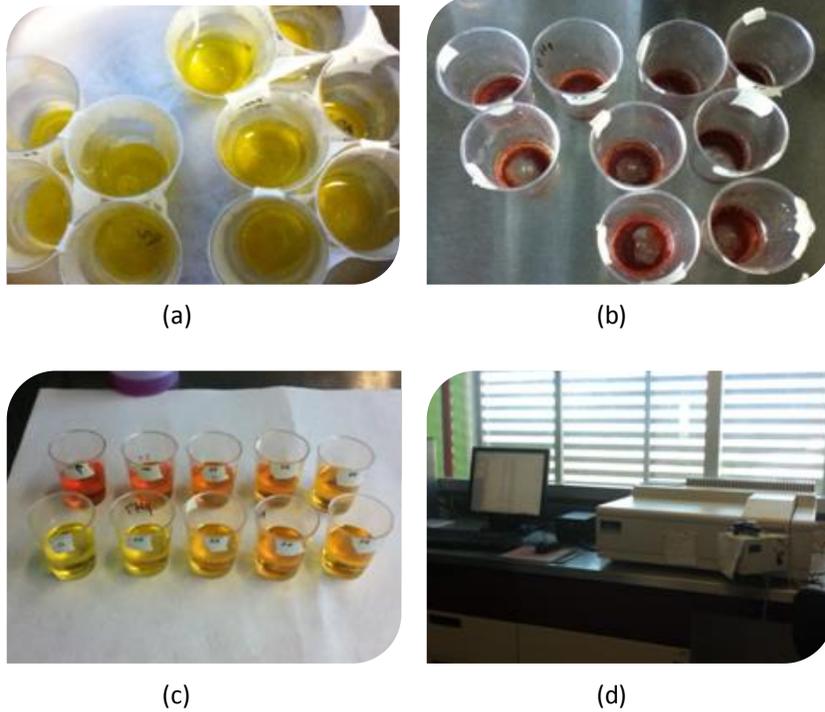


Figura E.2. a) Reacción de los estándares en baño de agua. b) Una vez evaporado el líquido queda un sólido rojo (rosocianina). c) El sólido se redissuelve en EtOH. d) Lectura en espectrofotómetro UV-Vis a 540 nm.

E.3. Resultados

En la figura E.3 se muestran las bandas de absorción para los estándares de boro desde 0 hasta 1 mg /L, se observa un máximo alrededor de 540 nm.

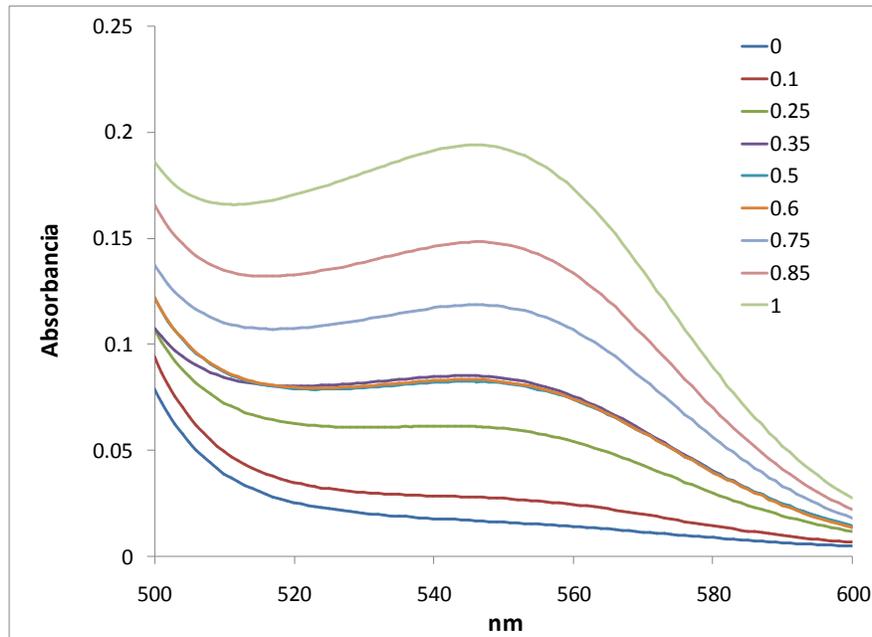


Figura E.3. Bandas de absorción para rosocianina, se toma el máximo de absorción a una longitud de onda de 540 nm.

Se realizó una curva de calibración promedio (de tres curvas). Los datos de absorción promedio se grafican contra la concentración de boro, la recta obtenida tiene un coeficiente de correlación de 0.993 (figura E.4). A partir de la ecuación de la curva obtenida se calcula la concentración de boro en las muestras.

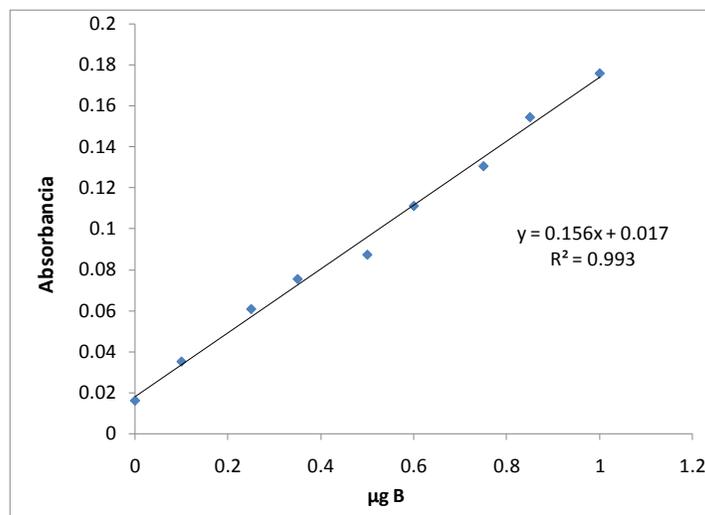


Figura E.4. Curva de calibración promedio para determinación de boro en agua, utilizando el reactivo curcumina.

Para determinación en muestras se utiliza la relación:

$$\frac{mg}{L} \text{ de boro} = \frac{C \times D}{V}$$

Donde

C = µg de boro en la muestra determinados con la ecuación de la recta obtenida para la curva de calibración

D = Factor de dilución, en caso de que se haya diluido la muestra

V = volumen de muestra

Como habíamos mencionado de los tres lugares de donde se tomaron muestras, dos dieron resultados bajos, un promedio de 0.0514 mg B/L y un tercero dio un valor de 0.174 mg B/L; aunque aún es bajo queda dentro del intervalo de la curva de calibración. Sin embargo, las muestras con menor contenido de boro, tuvieron una desviación estándar más chica en comparación con las muestras de agua del río, que tuvieron mayor concentración. Es posible que esto se deba a que la técnica utilizada requiere tener mucho cuidado con el tiempo de reacción, porque éste influye en la intensidad del color del compuesto generado. Los datos obtenidos se muestran en la tabla E.2.

Tabla E.2. Contenido de boro en tres muestras de agua, determinados mediante el método de la curcumina.

MUESTRA	PLANTA TRATAMIENTO mg B/L	PRESA TLAPIZALCO mg B/L	RÍO TENANCINGO mg B/L
A	0.05891	0.05147831	0.16744142
B	0.05322	0.04661	0.18079458
C	0.05222	0.04611	0.17530936
Promedio	0.05478	0.04806723	0.174118
Desv.Std.	0.0036	0.0029	0.006

ANEXOS F

F. Métodos de remoción de Boro

Dado el problema de la toxicidad del boro, se han utilizado distintos medios para eliminarlo, principalmente del agua y suelo.

Ósmosis inversa: en el caso del ácido bórico $B(OH)_3$, este método no es muy confiable, ya que la membrana no impide del todo el paso de las moléculas. Para que fuera ser más eficaz, se necesitaría trabajar en medios con pH básico, donde la especie predominante son los iones borato, que al ser más grandes, serían más fácilmente retenidos en la membrana. Pero en estas condiciones, también se formarían precipitados de otras sales, dañando a la membrana (Hilal, et al. 2011).

Métodos de intercambio iónico: Existen resinas comerciales, selectivas a B. El principio de ésta metodología es la formación de reacciones donde se forman complejos (Kabay, et al. 2007).

Adsorción. Para eliminar boro de muestras acuosas, se ha probado la adsorción con distintos materiales de bajo costo (carbón activado, arcillas) o materiales de desecho, como la arcilla roja proveniente de una refinería de alúmina (Cengeloglu, et al. 2007).

Adsorción usando una celda de deionización capacitiva. El principio es similar a la adsorción simple, pero aquí, el proceso es inducido a través de una celda electroquímica, donde las moléculas de ácido bórico son primero disociadas por efectos del pH en iones borato; su carga negativa les permite ser adsorbidos en el electrodo positivo de la celda (Avraham, et al. 2011)

Otros: También se han utilizado biorremediación, métodos híbridos, por ejemplo sorción-microfiltración, electrodiálisis, etc. (Miwa&Fujiwara, 2009; Oren, et al. 2006)

ANEXOS G

G. Voltamperometría

La voltamperometría es un conjunto de métodos electroanalíticos donde la información del analito se obtiene a partir de la medida de la intensidad de corriente, producida por un potencial aplicado, que permita que el electrodo de trabajo pueda polarizarse.

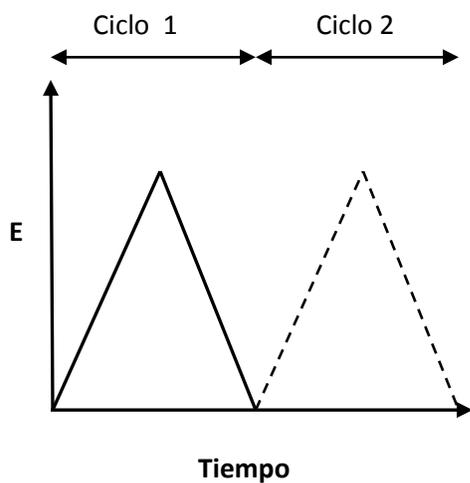
Éstas técnicas son utilizadas en las áreas de la química orgánica e inorgánica, fisicoquímica, bioquímica, etc. Con el propósito de estudiar y analizar procesos de oxidación-reducción (en diferentes medios), procesos de adsorción sobre superficies, mecanismos de transferencia de electrones, así como determinar especies de interés farmacéutico, biológico y ambiental.

Dependiendo del tipo de potencial de excitación aplicado al sistema y de su respuesta de intensidad de corriente, se puede clasificar como voltamperometría de barrido línea, voltamperometría de onda cuadrada, polarografía diferencial de pulsos y voltamperometría cíclica.

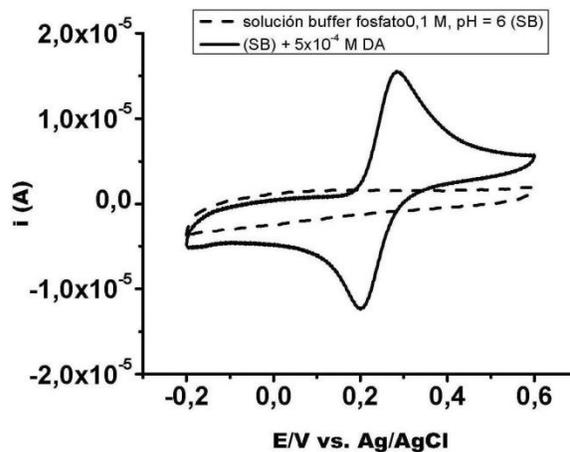
G.1. Instrumentación en voltamperometría

Para realizar ésta técnica se utilizan celdas compuestas por el electrodo de trabajo (placas de oro, platino, carbón vítreo, etc.), un electrodo de referencia (de Ag/AgCl, de calomel saturado, etc.), y un electrodo auxiliar (de platino, grafito, etc.) Los tres electrodos van sumergidos en una disolución que contienen al analito y un electrolito soporte (electrolito en exceso y no reactivo). Finalmente un generador de potencial que genere la excitación y un receptor de la

respuesta de corriente obtenida. Se muestra un diagrama con la generación de la señal en la Figura G.1a, y la respuesta que se obtiene, Figura G.1b.



(a)



(b)

Figura G.1 a) Señal de excitación barrido triangular y b) voltamperograma cíclico de la dopamina en un electrodo de carbón vítreo (Menolasina, et al. An. R. Acad. Nac. Farm, vol. 75 nº3 Madrid 2009)

ANEXOS H

H. NMX-AA-063-SCFI-2001. Determinación de boro en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método prueba curcumina.

4. EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para este método.

4.1 Equipo

4.1.1 Baño de agua caliente. Con capacidad de control de temperatura a 55°C ± 2°C

4.1.2 Espectrofotómetro disponible para utilizarse de 190 nm a 900 nm y equipado con celda, de 1 cm de paso óptico de luz

4.1.3 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

4.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado, o en su caso debe estar calibrado.

NOTA.- Todo el material del laboratorio utilizado en el desarrollo de este método debe ser de plástico o libre de boro.

4.2.1 Cápsulas de evaporación con capacidad de 100 a 150 mL

5 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, a menos que se indique otro grado.

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características: a)

Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 mín; b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5,0 Máx. y

c) pH: 5,0 a 8,0.

5.1 Ácido bórico (H_3BO_3)

5.2 Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

5.3 Ácido clorhídrico concentrado (HCl)

5.4 Curcumina

5.5 Alcohol isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) o alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

5.6 Ácido nítrico (HNO_3)

5.7 Disolución patrón de boro (1,00 mL de disolución estándar = 1,00 mg de Boro). Secar alrededor de 10 g de ácido bórico (ver inciso 5.1) en un

deseCADador que contenga sílica gel como desecante por 24 h. Si se calienta el ácido bórico, gradualmente pierde agua, cambiando primero a ácido metabórico y completamente deshidratado a óxido de boro anhidro. Por lo tanto es importante prevenir la entrada de humedad atmosférica al envase que contenga al ácido bórico. Pesar aproximadamente y con precisión 5,719 g de ácido bórico seco en agua y aforar a 1 L de agua. Guardar la disolución en un envase de plástico o en un contenedor libre de boro.

5.8 Disolución intermedia de boro (1,00 mL de disolución intermedia = 10 µg de boro). Tomar una alícuota de 10,0 mL de la disolución patrón de boro (ver inciso 5.7) con una pipeta volumétrica, transferir a un matraz volumétrico de 1 L y aforar con agua. Guardar la disolución en un contenedor de plástico o libre de boro.

5.9 Disolución de curcumina. Pesar aproximadamente y con precisión 40 mg de curcumina (ver inciso 5.4) y 5 g de ácido oxálico (ver inciso 5.2), diluir en 80 mL de alcohol isopropílico o alcohol etílico (ver inciso 5.5). Adicionar 4,0 mL de ácido clorhídrico concentrado (ver inciso 5.3) y aforar a 100 mL con alcohol isopropílico o alcohol etílico (ver inciso 5.5). La disolución es estable por varios días si se mantiene a 4°C

5.10 Disolución de ácido clorhídrico (1:19): Adicionar un volumen de ácido clorhídrico concentrado (ver inciso 5.3) a 19 volúmenes de agua.