

Applicabilità del metodo dell'azometina-H alla determinazione del boro nelle acque naturali

ALBERTO BENCINI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Via La Pira 4, 50121 Firenze

RIASSUNTO. — Sono state studiate le possibilità d'impiego nell'analisi geochemica delle acque di un metodo spettrofotometrico per la determinazione del boro. Questo metodo, già segnalato per l'analisi di altri materiali naturali, impiega l'azometina-H ed è risultato assai rapido e semplice come procedura. Le sue caratteristiche sperimentali lo fanno ritenere molto conveniente in confronto ai più diffusi metodi colorimetrici impiegati per l'analisi del boro nelle acque.

La sensibilità raggiungibile è di circa 0,03 ppm.

La riproducibilità è stata studiata con dieci repliche sia di soluzioni artificiali che di campioni incogniti. Il coefficiente di variazione ottenuto non supera il 5 %.

L'esattezza è stata stimata sia col metodo delle aggiunte su campioni naturali che col confronto rispetto al collaudato metodo della diatrimide. Nel primo caso la differenza percentuale tra le concentrazioni osservate e quelle calcolate è inferiore al 3 %, nel secondo caso l'accordo tra i due metodi si è rivelato più che soddisfacente con un coefficiente di variazione, calcolato secondo Youden, che va dal 3,5 al 13,6 %. Anche il test di « Student » conferma tale accordo.

Non sono risultate interferenze significative degli altri ioni presenti nelle acque naturali, neppure ad alte concentrazioni.

Parole chiave: metodologia geochemica, spettrofotometria, boro, acque naturali, valutazione statistica.

APPLICABILITY OF THE AZOMETHINE-H METHOD FOR BORON DETERMINATION IN NATURAL WATERS

ABSTRACT. — The application to analytical hydrogeochemistry of a spectrophotometric method for boron determination was studied.

The method utilizes azomethine-H and was previously tested on diverse substances by several authors. It is very simple and fast when compared with other current colorimetric methods for boron determination.

The sensitivity obtained was about 0.03 ppm.

The precision was assessed by ten replicate analyses of both artificially prepared and natural

solutions. The coefficient of variation was $< 5\%$.

The accuracy was tested by addition of known amounts of standard solutions to natural samples. The average of four determinations shows differences less than 3 % between the theoretical and the determined boron concentrations. Results obtained with azomethine-H were in close agreement with those obtained by the widely known 1,1' dianthrimide method.

No interference on the method derives by the commonly occurring ions in natural waters, not even at high concentrations.

Key words: geochemical method, spectrophotometry, boron, natural waters, statistical evaluation.

Introduzione

Negli ultimi anni nel campo della geochemica i successi della prospezione, ottenuti grazie ad analisi approssimative ma assai numerose e rapide, hanno portato spesso a trascurare l'aspetto della qualità delle analisi. Si è sviluppata la tendenza a ricercare soprattutto metodi semplici e veloci che permettessero di aumentare il numero dei campioni analizzati per migliorarne la rappresentatività. È tuttavia evidente che bisogna raggiungere livelli di esattezza e riproducibilità analitiche tali da non rischiare di confondere, ai fini interpretativi, difetti sistematici dei metodi con fini variazioni di dettaglio del quadro della realtà naturale.

In questa ottica, proseguendo un indirizzo di ricerca di geochemica analitica iniziato con una nota sul dosaggio dei nitrati nelle acque (BENCINI e FRANCI, 1984), è stata presa in esame l'applicazione di un metodo spettrofotometrico che usa l'azometina-H per il dosaggio del boro. In particolare, nel presente lavoro tale metodo è stato sperimentato e ne sono state studiate in dettaglio le carat-

teristiche per l'applicazione ad acque naturali di interesse geochimico.

L'impiego dell'azometina-H (acido 4-idrossi-5-salicilidene-amino-2,7-naftalendisolfonico) per la determinazione del boro è stato suggerito da CAPELLE (1961) e poi da SHANINA et al. (1967), BASSON et al. (1969), WOLF (1971), SCHUCKER (1975), JOHN et al. (1975) e KRUG et al. (1981) per il dosaggio in vari materiali naturali, principalmente nelle piante e nei suoli.

YOSHIMURA et al. (1979) hanno messo a punto un metodo per l'adsorbimento e la concentrazione su colonna di gel del boro presente nelle rocce e nelle acque naturali ed hanno consigliato la successiva determinazione con azometina-H, modificando leggermente la procedura proposta da JOHN et al. (1975).

Dall'esame della letteratura citata questo metodo è apparso assai promettente e si è pertanto indagato sulle sue specifiche analitiche, tenuto conto della semplicità e della rapidità di esecuzione rispetto alle altre tecniche colorimetriche tradizionalmente accettate per l'analisi delle acque.

Infatti, sia i metodi della curcumina e dell'acido carminico, raccomandati dall'American Public Health Association (APHA) e dall'American Water Works Association (AWWA), così come quelli della 1,1'-diantrimide e dello SPADNS, altrettanto ampiamente utilizzati, hanno procedure complesse e laboriose. Lo sviluppo del colore avviene in ambiente fortemente acido a condizioni in genere assai critiche di alcune variabili (temperatura, tempo, concentrazione dell'acido, ecc.) e si riscontrano varie interferenze la cui eliminazione allunga notevolmente i tempi di analisi. Per di più, le procedure « standard » con la curcumina e con l'acido carminico richiedono l'evaporazione preliminare del campione.

Reattivi e procedura

Soluzione tampone-mascherante. Sciogliere 250 g di acetato di ammonio e 15 g di EDTA (sale biosodico) in 400 ml di acqua distillata ed aggiungere poi 125 ml di acido acetico glaciale.

Reattivo azometina-H. Sciogliere 900 mg di azometina-H e 2 g di acido ascorbico in circa 60 ml di acqua distillata. Scaldare debolmente per favorire la dissoluzione poi portare a 100 ml, sempre con acqua distillata, e filtrare.

Soluzione standard di boro. Sciogliere 571,6 mg di acido bórico in un litro di acqua distillata. Si ottiene una soluzione di 100 ppm di B, e per diluizioni successive si possono ottenere i termini standard per la retta di calibrazione, ad esempio di 0,25 - 0,50 - 1 - 1,5 - 2 e 3 ppm di B.

N.B.: tutti i reattivi devono essere di grado analitico, e le soluzioni devono essere conservate in recipienti di polietilene.

La soluzione tampone-mascherante garantisce le condizioni debolmente acide (pH 5-5,5) di sviluppo ottimale del colore del complesso boro-azometina-H, e contemporaneamente, grazie alla presenza dell'EDTA, previene le interferenze dei cationi metallici.

La letteratura è concorde nel segnalare la limitata stabilità (1-2 giorni) a temperatura ambiente del reattivo azometina-H che invece si mantiene più a lungo se conservato a 4°C. Da verifiche effettuate in proposito è consigliabile preparare la soluzione fresca ogni giorno e comunque non usarla oltre tre giorni dopo la preparazione anche avendola conservata in frigorifero.

Procedura. Pipettare 4 ml di campione in becher di plastica (da 25 ml), aggiungere 4 ml della soluzione tampone-mascherante e 2 ml della soluzione di azometina-H. Agitare bene (per un'agitazione ottimale usare un agitatore magnetico per 30"), e, dopo aver atteso 35-40' per lo sviluppo completo del colore, leggere l'assorbanza allo spettrofotometro usando vaschette da 1 cm e lunghezza d'onda di 415 nm.

N.B.: il colore del complesso acido bórico-azometina è sensibile alle variazioni di temperatura (JOHN et al., 1975) e pertanto è necessario che i campioni ed i termini di riferimento siano alla temperatura ambiente al momento della lettura.

Per il presente studio è stato usato uno spettrofotometro Pye-Unicam 350.

Risultati

Linearità. La curva di calibrazione ottenuta alle condizioni proposte risulta obbedire alla legge di Lambert-Beer fino a concentrazioni di B di oltre 3 ppm come si può vedere dalla fig. 1.

Sensibilità. Il limite di sensibilità per una assorbanza di 0,010 unità è risultato di 0,028 ppm, cioè 0,11 µg nell'aliquota di 4 ml.

Questo valore è assai interessante se confrontato con i limiti riportati dai vari autori per gli altri metodi che sono di circa 2 µg per il metodo dell'acido carminico e di circa 0,2 µg per i metodi della curcumina, della diantrimide e dello SPADNS.

Riproducibilità. La riproducibilità è stata studiata con cinque soluzioni artificiali a contenuto noto di boro, ciascuna replicata

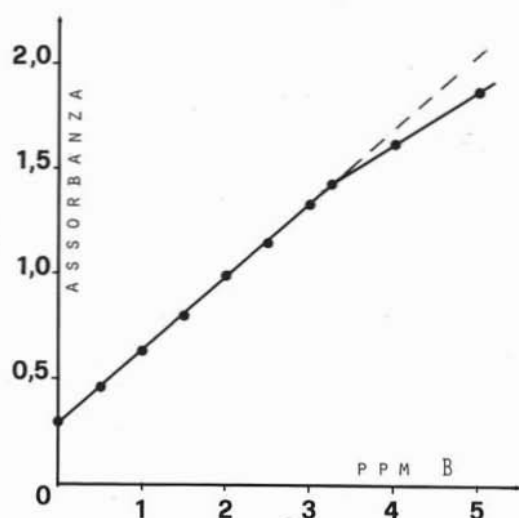


Fig. 1. — Diagramma assorbanza-concentrazione ottenuto alle condizioni sperimentali proposte nel presente lavoro. — Absorbance-concentration relationship at the experimental conditions of the present study.

dieci volte (tab. 1), ed anche con dieci repliche di quattro campioni incogniti di acque naturali (tab. 2). Il coefficiente di variazione è senza dubbio migliore di quello ottenibile con gli altri metodi colorimetrici, essendo in ogni caso inferiore al 5 % ed anzi non superando il 2 % per le soluzioni artificiali, che ovviamente non risentono di alcuna interferenza, neppure di quelle pur minime di costituenti non identificati.

TABELLA 1

Riproducibilità calcolata su soluzioni artificiali
Precision calculated on artificially prepared solutions

ppm B	assorbanza ($\bar{x}$)	σ	Cv%
0	0,284	0,0035	1,2
0,25	0,372	0,0034	0,9
0,75	0,543	0,0043	0,8
1,50	0,805	0,0055	0,7
3,00	1,325	0,0064	0,5

Ciascun termine è stato replicato dieci volte.

TABELLA 2

Riproducibilità calcolata su campioni naturali
Precision calculated on natural samples

campione	$\bar{x}$ (ppm B)	σ	Cv%
Sasso Pisane (PI)	0,137	0,0056	4,1
Grotta Giusti (PT)	0,419	0,0063	1,5
P.te Coniglio (CZ)	1,313	0,0076	0,6
Acqua Citra (FI)	2,561	0,0139	0,5

Ciascun campione è stato replicato dieci volte.

Esattezza. Una stima dell'esattezza raggiungibile col metodo proposto è stata ottenuta sia aggiungendo quantità note di boro a quattro campioni naturali (tab. 3), sia confrontando, sempre per una serie di acque naturali, i dati ottenuti col metodo dell'azometina con quelli ottenuti col metodo della diantrimide, ormai collaudato da una lunga e vasta applicazione (BRAMAN, 1978); i risultati di questo confronto sono riportati nella tab. 4.

Nel primo caso, in cui si considerano i valori medi di quattro repliche per ciascun campione, lo scarto percentuale tra i tenori di boro calcolati e quelli osservati è risultato inferiore al 3 %.

Nel confronto tra i due metodi, 32 campioni di acque termali sono stati analizzati con entrambe le procedure e divisi in quattro gruppi secondo il contenuto medio di boro ⁽¹⁾. È stata poi calcolata la deviazione standard secondo la formula di Youden per analisi duplicate:

$$\sigma = \sqrt{\sum d^2 / 2n}$$

dove n è il numero dei campioni e d la differenza tra i valori ottenuti con i due metodi per ciascun campione. Il coefficiente di variazione per i quattro gruppi va dal 3,5 al 13,6 % e ciò dimostra il buon accordo del metodo proposto rispetto a quello della diantrimide.

Ulteriore conferma di ciò si ha applicando il test di « Student » ai valori di boro otte-

⁽¹⁾ Tale tenore è stato ricavato dalle medie dei valori ottenuti con i due metodi per ciascun campione.

TABELLA 3
Stima dell'esattezza col metodo dell'aggiunta
Estimate of the accuracy based on standard addition method

campione	Contenuto di B (μg nell'aliquota di 4 ml)				
	iniziale	aggiunta	teorico	osservato	recupero %
Sasso Pisano (PI)	0,54	0,50	1,04	1,04	100
	0,54	1,00	1,54	1,52	99
Sant'Elia (CZ)	0,99	1,00	1,99	2,02	101,5
	0,99	2,00	2,99	3,01	99,3
Grotta Giusti (PT)	1,68	2,50	4,18	4,25	101,7
	1,68	5,00	6,68	6,89	103,1
Pelaghe (PI)	4,28	5,00	9,28	9,40	101,2
	4,28	10,00	14,28	14,35	100,5

Valori medi di quattro repliche per ciascun campione.

TABELLA 4
Confronto tra metodo dell'azometina-H e metodo della diantrimide secondo il criterio statistico di Youden — Comparison between the azomethine-H method and the dianthrime method according to Youden's test for paired determinations

Intervallo di concentrazione (ppm B)	numero di campioni	$\bar{x}$	σ	Cv%
0-0,5	9	0,227	0,0308	13,6
0,5-1,0	9	0,857	0,0555	6,5
1,0-3,0	8	1,492	0,0583	3,9
3,0	6	9,512	0,3340	3,5

L' $\bar{x}$ è riferito al tenore di B espresso in ppm.

nuti con le due procedure e raggruppati per gli stessi intervalli di concentrazione usati per il criterio di Youden. I valori di t ottenuti e riportati nella tab. 5 sono sempre minori dei valori critici teorici (sia a livello del 5 % che dell'1 %) e ciò evidenzia che non ci sono differenze statisticamente significative tra i due metodi.

Interferenze. Come risulta dalla letteratura già citata, la spettrofotometria del boro con azometina-H è praticamente esente da interferenze, soprattutto grazie all'aggiunta dell'EDTA nel tampone. È stata comunque verificata la determinazione, alle condizioni descritte nel presente studio, in presenza degli ioni più facilmente riscontrabili nelle acque

TABELLA 5
Applicazione del test di « Student » al confronto tra il metodo dell'azometina-H e quello della diantrimide
Comparison between the azomethine-H method and the dianthrime method based on the t test of Student

Intervallo di concentrazione (ppm B)	n.campioni	t,ottenuto	Valori critici teorici, t	
			(livello 5%)	(livello 1%)
0-0,5	9	0,56	2,31	3,35
0,5-1,0	9	0,55	2,31	3,35
1,0-3,0	8	1,21	2,36	3,50
3,0	6	0,94	2,57	4,03

naturali. I risultati sono riportati nella tabella 6 e si riferiscono all'effetto percentuale constatato sull'assorbanza di una soluzione di 1,50 ppm di boro. Gli ioni presi in considerazione anche a concentrazioni corrispondenti ai valori massimi riscontrabili nelle acque naturali, inclusa l'acqua di mare, determinano variazioni inferiori al 2 % e quindi comprese nei limiti di riproducibilità della metodologia.

Conclusioni

Dallo studio fatto emergono le seguenti conclusioni:

- il metodo proposto è indubbiamente di più facile e veloce applicazione rispetto agli altri metodi spettrofotometrici più usati e raggiunge limiti di sensibilità paragonabili se non migliori;
- nelle applicazioni alle acque naturali di interesse geochimico, le caratteristiche di riproducibilità e di esattezza sono superiori a quelle ottenibili con gli altri metodi;
- gli altri ioni presenti nelle acque in questione non interferiscono in maniera rilevante neppure alle più alte concentrazioni riscontrabili in natura.

TABELLA 6

Effetto degli altri ioni su una soluzione di 1,5 ppm di B — Effect of foreign ions on a solution containing 1.5 ppm B

ione	concentrazione (ppm)	effetto % sull'assorbanza
Ca	2500	-1,1
Mg	1500	+0,7
Na	15000	+1,9
K	1000	+0,5
HCO ₃	6000	-0,9
SO ₄	2500	+1,0
Cl	25000	+1,9
NO ₃	300	+1,6
F	100	-1,2
Al	250	-0,8
Fe	100	+1,0
SiO ₂	100	+1,0

Alla luce di quanto esposto la determinazione del boro con l'azometina-H, già usata per le piante ed i suoli, risulta un metodo favorevole e valido anche per gli studi di geochimica applicata alle acque naturali.

Lavoro eseguito con il contributo del M.P.I.

BIBLIOGRAFIA

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. (1980) - *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 15th ed., APHA, Washington.
- BASSON W.C., BOHMER R.G., STANTON D.A. (1969) - *An automated procedure for the determination of boron in plant tissue*. Analyst, 94, 1135-1141.
- BENCINI A., FRANCI G. (1984) - *Geochimica analitica della determinazione dei nitrati+nitriti nelle acque: uso del NitraVer V®*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 39, 2, 455-463.
- BRAMAN R.S. (1978) - *Boron in KOLTHOFF I.M., ELVING P.J., SANDELL E.B., Treatise on analytical chemistry*. Part II, vol. 10, pp. 1-101.
- CAPELLE R. (1961) - *Microdosage colorimétrique du B en milieu aqueux au moyen de réactifs a groupement azoïque ou imine dérivés des acides H et K*. Anal. Chim. Acta, 24, 555-572.
- ELLIS G.H., ZOOK E.G., BANDISCH O. (1949) - *Colorimetric determination of boron using 1,1' Dianthrime*. Anal. Chem., 21, 1345-1348.
- FABRE R., TRUHAUT R., LICH PHU N. (1959) - *Sur une nouvelle réaction colorée sensible de l'anion borique et son application au microdosage du bore dans les milieux biologiques*. C.R. Acad. Sci., 249, 430-433.
- JOHN M.K., CHUAH H.H., NEUFELD J.H. (1975) - *Application of improved azomethine-H method to the determination of boron in soils and plants*. Anal. Letters, 8 (8), 559-568.
- KRUG F.J., MORTATTI J., PESSENDA L.C.R., ZAGATTO E.A.G., BERGAMIN H.F. (1981) - *Flow injection spectrophotometric determination of boron in plant material with azomethine-H*. Anal. Chim. Acta, 125, 29-35.
- PICCARDI-BARBOLANI E. (1973) - *Osservazioni su un metodo per la determinazione del boro nelle acque*. Rassegna Chimica, 1, 11-15.
- SAMSONI Z., SZELECZKY M.A. (1980) - *Examination of factors influencing the sensitivity and accuracy of boron determination by carminic acid*. Mikrochim. Acta, 1, 445-453.
- SCHUCKER G.D., MAGLIOCCA T.S., YAO SIN SU (1975) - *Spectrophotometric determination of boron in siliceous materials with azomethine-H*. Anal. Chim. Acta, 75, 95-100.
- SHANINA T.M., GEL'MAN N.E., MIKHAILOVSKAYA

- V.S. (1967) - *Quantitative analysis of hetero-organic compounds. Spectrophotometric micro-determination of boron.* Jour. Anal. Chem. USSR, 22, 663-667 (ed. tradotta dal russo).
- YOSHIMURA K., KARIYA R., TARUTANI T. (1979) - *Spectrophotometric determination of boron in natural waters and rocks after specific adsorption on Sephadex gel.* Anal. Chim. Acta, 109, 115-121.
- YODEN W.J. (1951) - *Statistical methods for chemists.* John Wiley, New York.
- WOLF B. (1971) - *The determination of boron in soil extracts, materials, composts, manures, water and nutrient solutions.* Comm. Soil Sci. Plant Anal., 2, 363-374.