

78. Nouvelle méthode spectrofluorimétrique de dosage de traces de bore

par **M. Marcantonatos, D. Monnier** et **A. Marcantonatos**

(24 I 64)

Le dosage de traces de bore de l'ordre du microgramme et du submicrogramme présente un très grand intérêt, particulièrement dans le domaine nucléaire, dans celui des transistors et des métaux de haute pureté.

Parmi les méthodes utilisées figurent en premier lieu la spectrophotométrie. Bien que souvent peu fidèle et peu sélective, elle jouit, du fait de sa grande sensibilité, de la faveur des analystes. Mais son emploi exige de très grandes précautions.

La fluorimétrie par contre a été peu utilisée, car il n'y a que peu de réactifs donnant avec le bore des composés à fluorescence suffisamment intense. Citons la méthode à la benzoïne [1]¹⁾, d'une sensibilité au moins aussi grande que celle des méthodes colorimétriques les plus sensibles, mais d'une exécution très délicate. D'autres réactifs ont été proposés, parmi lesquels l' amino-1-hydroxy-4-anthraquinone [2], la morine [3] et la résacétophénone [4]. La méthode à l'acide (*o*-arséno-phénylazo)-1-hydroxy-2-naphtalène-disulfonique-3,6 (APANS) que nous proposons est un peu moins sensible que celle à la benzoïne, mais elle est simple, précise et n'exige pas de précautions spéciales. Sa reproductibilité est très satisfaisante. Avec ce réactif, le bore forme en milieu sulfurique un complexe fluorescent; dans les conditions fixées, les propriétés fluorescentes des solutions sont rigoureusement additives et permettent de doser 0,01–0,7 $\mu\text{g/ml}$ de bore, avec une bonne précision.

Réactifs et appareillage

- a) Acide (*o*-arséno-phénylazo)-1-hydroxy-2-naphtalène-disulfonique-3,6 (APANS) *puriss. p. a.* FLUKA AG.
- b) Acide sulfurique ($d = 1,84$) *p. a.* MERCK.
- c) Acide borique *p. a.* MERCK.
- d) Réactif: 0,13% d'APANS dans H_2SO_4 conc. (variation tolérable $\pm 0,04\%$)

L'eau utilisée est passée par un échangeur de cations et bidistillée dans du quartz. – Les solutions de bore sont conservées dans des ballons de quartz. – Les tubes à essai sont en quartz transparent, diamètre 14 mm, longueur 130 mm (SOCIÉTÉ ÉLECTROCHIMIQUE DE LA TOUR-DE-TRÈME).

Les mesures ont été faites au moyen du spectrofluorimètre ZEISS à deux monochromateurs, modèle ZFM4C. Comme source lumineuse nous avons utilisé la lampe au xénon ou à mercure. Filtre de Wood 365 $m\mu$. Etalon de fluorescence ZEISS. Cuves de quartz, $l = 1$ cm.

Etude analytique. – Le complexe BO_3H_3 -APANS se forme en milieu H_2SO_4 conc. ou peu dilué. Nous avons établi les spectres d'absorption, d'émission et de fluorescence en milieu sulfurique concentré. Les solutions ont été préparées comme indiqué plus haut.

Comme le montre la figure 1, on obtient la plus forte fluorescence pour des rayons d'excitation voisins de 390 $m\mu$ ($256 \mu^{-1}$). Le spectre de fluorescence montre un maxi-

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 710.

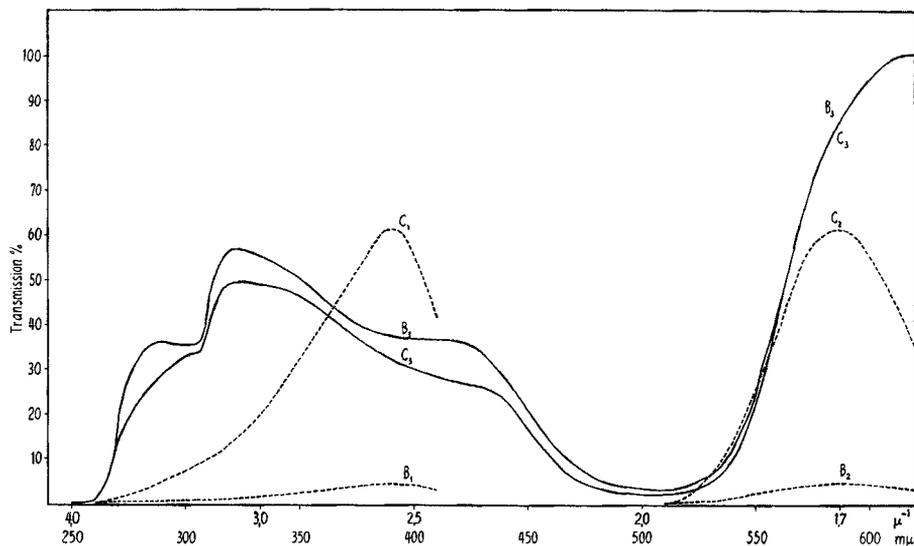


Fig. 1. Spectres du réactif (APANS) et de son complexe avec le bore

B_1 , B_2 , B_3 : spectres apparents resp. d'excitation, d'émission et spectre d'absorption du réactif (0,0576 mg d'APANS/ml dans H_2SO_4 conc.).

C_1 , C_2 , C_3 : spectres apparents resp. d'excitation, d'émission et spectre d'absorption de la solution du complexe (1,082 μg B/ml + 0,0576 μg d'APANS/ml), mesure faite sur un volume de 3 ml.

Largeur de la bande d'excitation: $0,11 \mu^{-1}$ à $2,56 \mu^{-1}$.

Largeur de la bande de fluorescence: $0,16 \mu^{-1}$ à $1,7 \mu^{-1}$.

à $587 m\mu$ ($1,7 \mu^{-1}$). Dans la zone d'excitation ($390 m\mu$) le réactif absorbe moins que le complexe et la fluorescence qu'il produit est très faible (B_2 à $587 m\mu$). Remarquons encore que le réactif et le complexe absorbent un peu à $\lambda = 587 m\mu$ (C_3 et B_3 , à $1,7 \mu^{-1}$). Ce phénomène n'est pas gênant pour de faibles concentrations de réactif, mais il faudra éviter un excès de celui-ci. Ceci implique aussi qu'on ne peut doser par cette méthode que de faibles concentrations de bore. On évitera ainsi les effets internes de filtre: autoabsorption et absorptions excessives des rayons d'excitation.

Conditions de formation du complexe. La formation du complexe en milieu acide sulfurique concentré n'est quantitative à la température ordinaire qu'après 30 heures environ. Au cours de cette période le réactif subit des altérations qui se traduisent par une modification des spectres de fluorescence du complexe et par l'apparition d'une fluorescence parasite élevée des témoins (du blanc). Il est possible de pallier cet inconvénient, tout en augmentant notablement la vitesse de réaction, par chauffage des solutions à 90° .

Afin de déterminer les quantités minimums de réactif permettant d'obtenir une fluorescence maximum, nous avons chauffé à 90° pendant 30 à 120 min une série de mélanges de 0,1 ml de solution sulfurique d'acide borique $10^{-3} M$ (10,82 μg de bore/ml), de 2,4 ml H_2SO_4 conc. et de 0,5 ml de réactif de concentrations telles que le rapport moléculaire $[APANS]/[BO_3H_3] = \tau$ varie de 1 à 4. Les résultats donnés dans le tab-

Tableau I. *Intensités de fluorescence de solutions renfermant 1,082 μg de bore dans 3 ml et des quantités variables d'APANS*

(Lampe à xénon, cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur)

τ	0,5	1	2	3	4
t	$T \pm s$	$T \pm s$	$T \pm s$	$T \pm s$	$T \pm s$
30	7,9 ± 0,42	16,2 ± 0,72	18,5 ± 0,87	17,8 ± 0,42	18,2 ± 0,23
60	7,9 ± 0,24	16,5 ± 0,41	18,1 ± 0,40	19,5 ± 0,43	17,8 ± 0,52
90	7,7 ± 0,35	16,3 ± 0,62	19,1 ± 0,41	18,6 ± 0,56	19,7 ± 0,37
120	8,2 ± 0,42	17,4 ± 0,56	19,0 ± 0,57	17,6 ± 0,36	18,3 ± 0,21

$\tau = [APANS]/[BO_3H_3]$.

$t =$ durée de chauffage en minutes.

$T =$ transmission en % de solutions du complexe par rapport aux témoins; moyenne arithmétique de quatre expériences conduites en parallèle.

$s =$ écart-type.

Largeur de la bande d'excitation: 0,11 μ^{-1} à 2,56 μ^{-1} .

Largeur de la bande de fluorescence: 0,16 μ^{-1} à 1,7 μ^{-1} .

leau I nous ont en outre permis de déterminer la précision de la méthode pour des quantités de bore de l'ordre du μg .

On constate qu'on obtient déjà un maximum de fluorescence pour un rapport $\tau = 1$ et pour une durée de chauffage de 60'. Si le réactif n'est pas en grand excès, il ne gêne pas le dosage. Quant à l'erreur, elle ne dépasse pas $\pm 3\%$ pour des quantités de bore de l'ordre du μg .

Recherche de la formule du complexe. Il a été montré [5] que la méthode de variations continues telle qu'elle a été modifiée par VOSBURG & COOPER [6] permet, dans le cas de la fluorimétrie, de déterminer le nombre d'atomes du métal et des groupe-

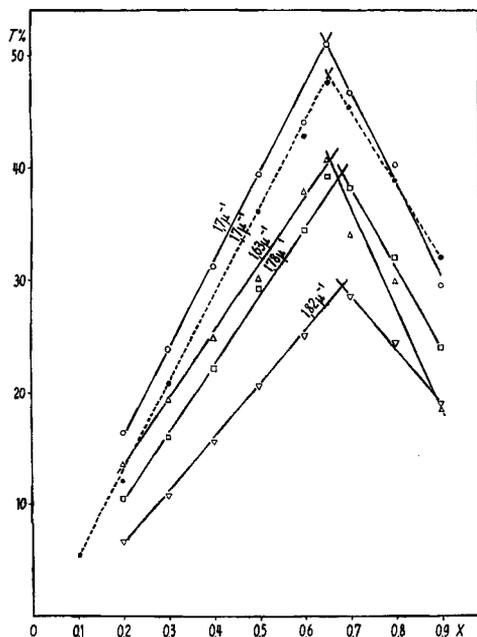


Fig. 2. *Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de*

$$x = 1/(1 + [APANS]/[BO_3H_3])$$

--- 1 h de chauffage à 90°

— 2 h 30 de chauffage à 90°

ments complexants entrant dans la composition du complexe. Nous avons appliqué cette méthode au système APANS + BO_3H_3 . Les courbes de la figure 2 représentent l'intensité de la fluorescence à différentes longueurs d'ondes du spectre de fluorescence en fonction de $x = 1/(1 + [\text{APANS}]/[\text{BO}_3\text{H}_3])$. Le volume total des solutions est de 3 ml et la somme des concentrations $[\text{APANS}] + [\text{H}_3\text{BO}_3]$ est constante et égale à $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l. C'est ainsi que pour les valeurs extrêmes: $x = 0,1$ et $x = 0,9$, la quantité de bore est respectivement de 1,1803 $\mu\text{g/ml}$ et 1,623 $\mu\text{g/ml}$.

L'ouverture de la fente du monochromateur de fluorescence est la même pour toutes les mesures et délimite une bande de $0,16 \mu^{-1}$ de largeur à $1,7 \mu^{-1}$. Les solutions sont soumises à un rayonnement d'environ $2,56 \mu^{-1}$. La moyenne des abscisses des points d'intersection des courbes est de 0,666, correspondant au rapport $[\text{APANS}]/[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0,501$. On peut donc en conclure que, dans nos conditions particulières, le complexe est probablement formé d'une molécule d'APANS pour deux restes boriques et qu'il présente une bonne stabilité.

Courbe d'étalonnage. — Les valeurs de transmission sont données dans le tableau II pour des concentrations de bore comprises entre 0,1803 et 1,0820 $\mu\text{g/ml}$. Les mesures sont effectuées sur un volume total de 3 ml. Nous avons établi deux courbes d'étalonnage, l'une pour un rapport moléculaire $R = \text{conc. molaire du réactif}/\text{conc. molaire maximum d'acide borique} = 1$, l'autre pour $R = 2$. Notons que pour $R = 1$ et $R = 2$ les transmissions sont sensiblement les mêmes, ce qui nous a permis de fixer les variations tolérables de la composition du réactif.

Tableau II. *Courbes d'étalonnage*
(lampe à Hg, filtre (365 m μ), cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur)

$\mu\text{g/ml}$	Conc. de réactif 57,63 $\mu\text{g/ml}$ $R = 1$				Conc. du réactif 115,3 $\mu\text{g/ml}$ $R = 2$			
	T	S	Sm	$E \%$	T	S	Sm	$E \%$
0,1803	18,3 \pm 0,70		\pm 0,31	\pm 4,7	16,0 \pm 0,81	\pm 0,36		\pm 6,3
0,3606	33,4 \pm 0,94		\pm 0,42	\pm 3,5	30,8 \pm 0,77	\pm 0,34		\pm 3,1
0,5410	49,6 \pm 0,71		\pm 0,32	\pm 1,8	48,2 \pm 0,94	\pm 0,42		\pm 2,4
0,7213	65,4 \pm 1,54		\pm 0,69	\pm 2,9	66,1 \pm 1,47	\pm 0,66		\pm 2,8
0,9016	82,5 \pm 1,56		\pm 0,70	\pm 2,4	81,6 \pm 0,79	\pm 0,35		\pm 1,9
1,0820	100,8 \pm 1,68		\pm 0,75	\pm 2,1	99,9 \pm 1,16	\pm 0,52		\pm 1,4

T = transmission en % par rapport au témoin; moyenne arithmétique de chaque fois cinq essais.

S = écart-type.

Sm = erreur type (= S/\sqrt{N} ; N = nombre d'essais).

$E \%$ = erreur relative sur la série considéré (= $100 Sm t/T$).

$t(95\%) = 2,776$ pour quatre degrés de liberté.

Pour la fluorescence, la largeur de la bande est de $0,039 \mu^{-1}$ à $1,7 \mu^{-1}$.

Influence de l'eau. — Dans la pratique on est toujours en présence de solutions aqueuses d'acide borique, provenant de la mise en solution et des séparations éventuelles. Aussi avons-nous étudié l'influence de l'eau sur la formation du complexe bore-APANS. Le tableau III montre que la fluorescence est maximum et constante pour une teneur en eau de l'acide sulfurique concentré comprise entre 8 et 16%. Dans ces conditions, comme le montre la figure 3, la formation du complexe est quantitative après environ une heure à la température ambiante. On obtient une même

intensité de la fluorescence lorsqu'on chauffe à 90°, mais dans ces conditions la fluorescence max. n'est atteinte qu'après env. 90 min. et la valeur du blanc est environ deux fois plus élevée que lorsque l'on travaille à froid.

Remarquons enfin que les blancs sont très reproductibles, leurs valeurs étant, pour une large série de mesures, effectuées après développement de la fluorescence à la température ambiante, de $3,5 \pm 0,5\%$ de transmission, lorsque la largeur de la bande de fluorescence est de $0,032 \mu^{-1}$ à $1,7 \mu^{-1}$.

Tableau III. Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la teneur en eau de solutions sulfuriques du complexe (lampe à Hg – filtre $\sim 365 m\mu$)

0,7213 μg bore/ml; 120 min à 90°											
% H ₂ O dans H ₂ SO ₄ conc.	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Trans- mission %	39,6	43,4	46,3	50,3	51,4	52,0	51,2	52,2	51,4	46,0	37,8
0,3606 μg bore/ml; 120 min à temp. ambiante											
	8,5	11,2	16,6	19,9	25,0	25,2	24,9	25,6	26,0	20,4	

Chaque valeur est la moyenne arithmétique de quatre expériences parallèles.

La largeur de la bande de fluorescence est de $0,032 \mu^{-1}$ à $1,7 \mu^{-1}$.

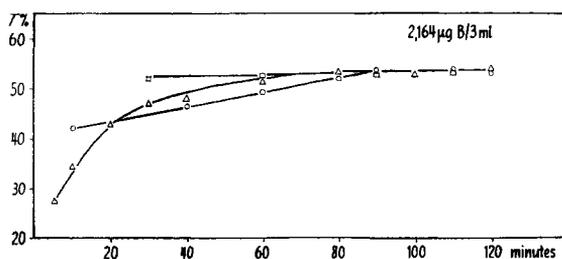


Fig. 3. Variation de l'intensité de fluorescence (lampe à Hg, filtre $\sim 365 m\mu$) en fonction du temps

Δ : 8% H₂O dans H₂SO₄ conc. (température ambiante)

\square : 16% H₂O dans H₂SO₄ conc. (température ambiante)

\circ : 16% H₂O dans H₂SO₄ conc. (température 90°)

Dosage fluorimétrique du bore. – *Mode opératoire.* Dans un tube à essai on ajoute à 2 ml d'une solution de 10 à 16% d'eau dans l'acide sulfurique concentré et contenant 0,03 à 2,1 μg de bore, 0,8 ml d'acide sulfurique concentré et 0,2 ml de réactif (v. p. 705). Après brassage de la solution on laisse reposer environ 90 min et on mesure la transmission à 587 $m\mu$, par rapport à la solution témoin (2 ml d'une solution de 10 à 16% d'eau dans l'acide sulfurique concentré + 0,8 ml H₂SO₄ conc. + 0,2 ml de réactif), en excitant la solution contenue dans une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur par le triplet du mercure (lampe à Hg, filtre $\sim 365 m\mu$). Avant chaque mesure on doit étalonner le fluorimètre au moyen d'un échantillon fluorescent standardisé.

La figure 4 représente deux courbes d'étalonnage établies dans les conditions ci-dessus. Chaque point représente la moyenne arithmétique de cinq dosages complets effectués en parallèle; l'écart type s est indiqué pour chaque point.

Remarques. – 1. Les tubes à essai en quartz et le matériel de verre (pipettes, etc.) doivent être nettoyés avec de l'acide nitrique concentré et rincés avec de l'eau bidistillée.

2. Avant chaque mesure de fluorescence le spectrofluorimètre a été calibré à l'aide de l'étalon fluorescent de la Maison ZEISS.

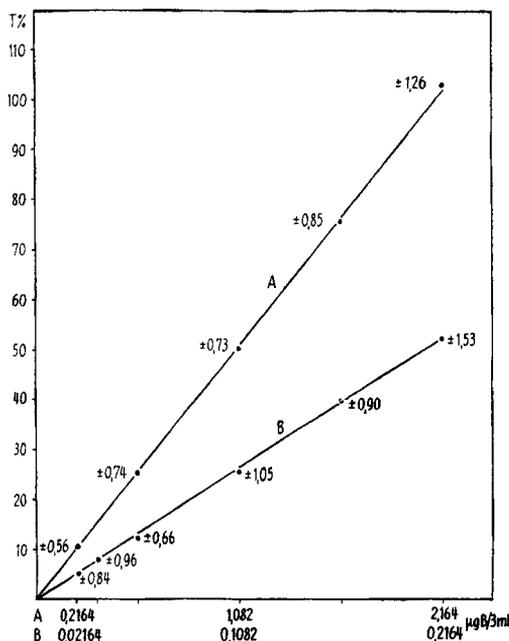


Fig. 4. Courbes d'étalonnage pour des quantités de bore comprises entre 0,02164 et 2,164 $\mu\text{g}/3\text{ml}$
Largeur de la bande de fluorescence à $1,7\mu^{-1}$, A: $0,039\mu^{-1}$; B: $0,087\mu^{-1}$

RÉSUMÉ

Une nouvelle méthode fluorimétrique, permettant de doser 0,03 à 2,1 μg de bore, a été mise au point. Elle est basée sur les propriétés fluorescentes du complexe bore - acide (*o*-arsénophénylazo)-1-hydroxy-2-naphtalène-disulfonique-3,6 (APANS), dont la formation a lieu en milieu acide sulfurique concentré ou peu dilué. Les valeurs des blancs et des résultats sont en général très reproductibles. La précision est de $\pm 12\%$ pour 0,03 μg , $\pm 5\%$ pour 0,21 μg et de $\pm 1,2\%$ pour 2,1 μg de bore.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

Laboratoire de chimie minérale et analytique
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. E. WHITE, A. WESSLER & D. BUSKER, *Analyt. Chemistry* **19**, 802 (1947); C. E. WHITE & D. E. HOFFMAN, *ibid.* **29**, 1105 (1957); C. A. PARKER & W. J. BARNES, *Analyst* **82**, 606 (1957); C. E. WHITE, D. E. HOFFMAN & J. S. MAGEE, *Spectrochim. Acta* **9**, 105 (1957); C. A. PARKER & W. J. BARNES, *Analyst* **85**, 828 (1960); G. ELLIOT & J. A. RADLEY, *ibid.* **86**, 62 (1961).
- [2] G. H. ELLIS, E. G. ZOOK & O. BAUDISCH, *Analyt. Chemistry* **21**, 1345 (1949).
- [3] A. MURATA & F. YAMANCHI, *J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **79** (2), 231 (1958).
- [4] G. COPALA RAO & N. APPALARAZU, *Z. analyt. Chem.* **167**, 325 (1959).
- [5] D. C. FREEMAN & C. E. WHITE, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2678 (1956).
- [6] W. C. WOSBURGH & G. R. COOPER, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 437 (1941).