

59. Contribution à l'étude du dosage de traces d'acide borique par luminescence

par **M. Marcantonatos, G. Gamba et D. Monnier**

Laboratoires de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève

(13 I 69)

Summary. A highly sensitive luminescent reaction is proposed for the determination of submicrotraces of boric acid by complexation with dibenzoylmethane in ether-concentrated sulfuric acid. The optimal conditions of complex formation between boric acid and dibenzoylmethane are investigated, luminescence spectral characteristics of the solutions of the complex are described, and the phosphorescence mean lifetime of the dibenzoylmethane-boric acid system is evaluated. Analytical curves, established by fluorimetry and phosphorimetry, are satisfactory. 0.0005 $\mu\text{g B/ml}$ is the minimum detectable concentration.

Le présent travail a pour but de rechercher une réaction phosphorescente sensible de l'acide borique pour son dosage à l'état de submicrotraces.

L'intérêt de cette étude vient de ce que, à notre connaissance, la phosphorimétrie, bien que plus sélective que la fluorimétrie, n'a encore trouvé que peu d'applications dans le domaine de l'analyse de traces minérales, le seul dosage proposé étant celui de terres rares par phosphorescence résultant d'un transfert d'énergie [1].

Réactifs et appareillage. – a) Dibenzoylméthane (FLUKA A.G.) purifié par double recristallisation dans un mélange eau-éthanol 15% V/V; b) acide sulfurique *p. a.* MERCK ($d = 1,84$); c) éther diéthylique *p. a.* MERCK, contenu en eau 0,2%; d) éthanol absolu *p. a.* MERCK; e) solutions d'acide borique (*p. a.* MERCK) 10^{-3}M dans l'acide sulfurique, conservées dans des ballons en quartz; f) eau tridistillée dans du quartz; g) tubes à essai en quartz transparent jaugés à 5 ml (diamètre 14 mm, longueur 130 mm), SOCIÉTÉ ELECTROTHERMIQUE DE LA TOUR DE TRÈME; h) spectrofluorimètre AMINCO-BOWMAN et phosphorimètre AMINCO-KEIRS (sans correcteur de spectres et ne fournissant donc que des spectres «apparents»). L'étalon de la maison ZEISS à quatre faces polies a permis de calibrer l'appareil pour les mesures de fluorescence.

A. Essais préliminaires. – *Recherche d'un mélange fournissant une glace appropriée à basse température.* Une des difficultés majeures rencontrée dans l'étude de la luminescence des liquides aux basses températures est l'obtention de glaces transparentes.

Comme nous désirons étudier certaines réactions de complexation de l'acide borique en milieu sulfurique, le mélange doit obligatoirement renfermer cet acide tout en donnant aux basses températures une glace absolument transparente.

De nombreux essais nous ont montré que le mélange suivant répond à cet impératif :

ac. sulfurique conc. 8 vol. – à compléter à 100 vol. avec de l'éther.

Recherche d'une réaction luminescente (fluorescence et phosphorescence) dans le mélange proposé. Des travaux précédents [2] ont montré que le complexe bore-hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophénone donnait en milieu H_2SO_4 conc. une fluorescence très sensible. Cependant, à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide, l'intensité d'émission dans le mélange H_2SO_4 -éther est très faible et, d'autre part, il ne nous est pas possible de travailler dans l'acide sulfurique concentré car à 77 K cet acide forme des glaces imparfaites. Cherchant alors un autre complexant de

l'acide borique, nous avons finalement trouvé le dibenzoylméthane (DBM) qui forme avec l'acide borique dans l'acide sulfurique concentré un complexe à fluorescence très intense. L'adjonction d'éther à ce milieu, dans des proportions déterminées, augmente l'intensité de la fluorescence; parallèlement, le blanc est affaibli. De plus, à la température de l'azote liquide, dans les glaces H_2SO_4 -éther, le complexe émet par phosphorescence des radiations très intenses.

Dans la fig. 1, nous représentons les spectres d'excitation et d'émission des solutions de dibenzoylméthane et de son complexe avec H_3BO_3 .

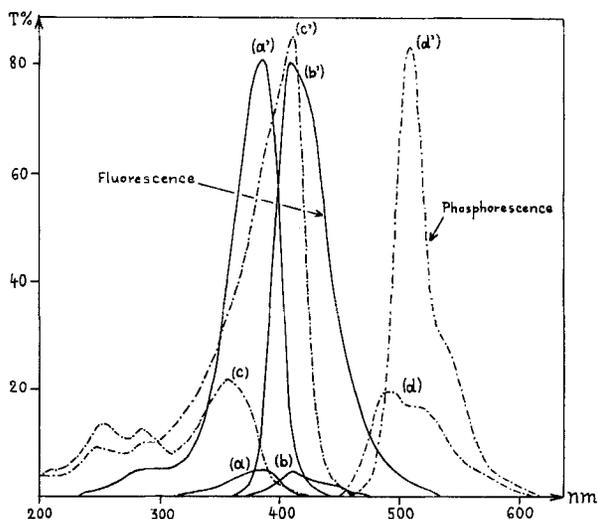


Fig. 1. Spectres apparents d'excitation et d'émission des solutions de dibenzoylméthane et de son complexe avec H_3BO_3 dans un mélange H_2SO_4 -éther

a) Spectre d'excitation du blanc; b) spectre d'émission du blanc; a) et b) $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ DBM; a') spectre d'excitation du complexe; b') spectre d'émission du complexe; a') et b') $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ DBM + $6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ H_3BO_3 ; température ambiante, fentes 2/5/4/4/5/2/2, sensibilité 1; c) spectre d'excitation du blanc; d) spectre d'émission du blanc; c) et d) $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ DBM; c') spectre d'excitation du complexe; d') spectre d'émission du complexe; c') et d') $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ DBM + $3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ H_3BO_3 ; température 77 K, fentes 5/4/4/5/1, sensibilité 0,1.

B. Etude de la fluorescence. – La formation, dans l'acide sulfurique concentré, du complexe fluorescent « H_3BO_3 -DBM», lente à la température ordinaire, est accélérée par un apport de chaleur. Nous avons étudié l'influence de la durée de chauffage à diverses températures, ainsi que celle de la concentration du réactif sur la formation du complexe, vérifiée par fluorimétrie.

Durée de chauffage. Nous avons chauffé à 70°C (temp. optimum) durant 5–90 min des prises de 0,4 ml d'une série de solutions sulfuriques contenant l' H_3BO_3 et le DBM dans le rapport molaire $R = [\text{DBM}]/[\text{H}_3\text{BO}_3] = 41,6$. Après refroidissement, nous avons introduit l'éther par petites portions, mélangé avec précaution, complété à 5 ml et mesuré l'intensité de la fluorescence à 410 nm en excitant les solutions par les radiations de 385 nm.

Les résultats sont représentés par la fig. 2. Chaque point est le résultat d'une mesure isolée. On constate que, après 45 min de chauffage, l'intensité d'émission a atteint un palier. En outre (v. tableau I), les valeurs correspondantes des blancs sont très faibles.

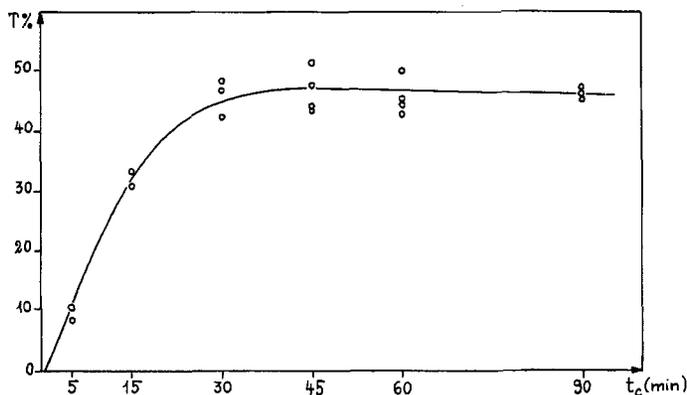


Fig. 2. Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la durée de chauffage à 70°C
 $[\text{DBM}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; fentes 2/5|4/4|5/2|1, sensibilité = 1; excitation 385 nm; émission 410 nm.

Tableau I. Moyenne des intensités de fluorescence des blancs

$[\text{DBM}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; t_c = durée de chauffage à 70° en min; T % = transmission

t_c	5	15	30	45	60	90
T %	0,6	1,2	1,3	0,7	1,0	1,9

Influence de la concentration du dibenzoylméthane. Nous avons mesuré à la température ordinaire l'intensité de fluorescence de deux séries de solutions sulfuriques d'acide borique, la série A étant $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en H_3BO_3 et la série B $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Dans les deux séries, nous avons, par l'apport de quantités appropriées de dibenzoylméthane fait varier le rapport des concentrations molaires DBM/ H_3BO_3 entre 1,66 et 83,3. Des prises de 0,4 ml des solutions sont chauffées 60 min à 70°C. On porte à 5 ml par addition d'éther ($[\text{H}_3\text{BO}_3] = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$); et on mesure la fluorescence aux mêmes longueurs d'onde d'excitation et d'émission que précédemment (excitation 385 nm, émission 410 nm).

Tableau II. Intensités de fluorescence des blancs

(A) = $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, (B) = $6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $R = [\text{DBM}]/[\text{H}_3\text{BO}_3]$; $t_c = 60$ min à 70°C

R	1,66	8,33	16,6	33,3	41,6	50,0	58,3	83,3
blancs								
T % (A)	1,6	2,1	1,8	1,5	1,5	1,8	1,6	
blancs								
T % (B)		5,1	1,4	4,0	1,9	2,1		4,1

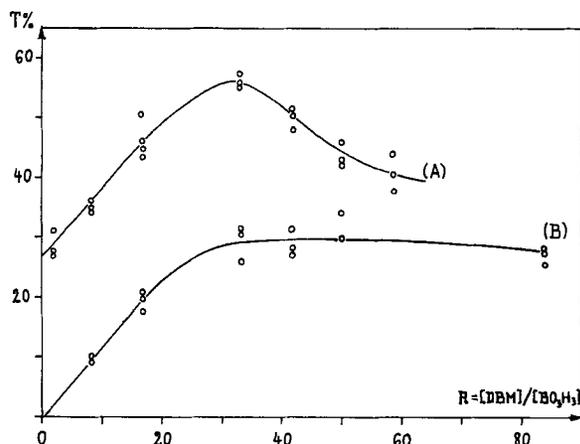


Fig. 3. Variation de l'intensité de fluorescence en fonction du rapport molaire $R = [\text{DBM}]/[\text{H}_3\text{BO}_3]$ $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (A) et $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (B); t_c : 60 min à 70°C ; fentes 2/5/4/4/5/2/1; sensibilité = 1.

Dans la fig. 3 qui donne les résultats, la courbe A montre un effet de filtre interne bien marqué, effet qui s'atténue sensiblement avec la diminution de la concentration de H_3BO_3 (courbe B). Les valeurs des blancs sont toujours peu élevées (tableau II).

Courbe d'étalonnage. Nous avons choisi comme concentration optimum de réactif $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, correspondant à $R = 41,6$, et établi une courbe d'étalonnage pour des

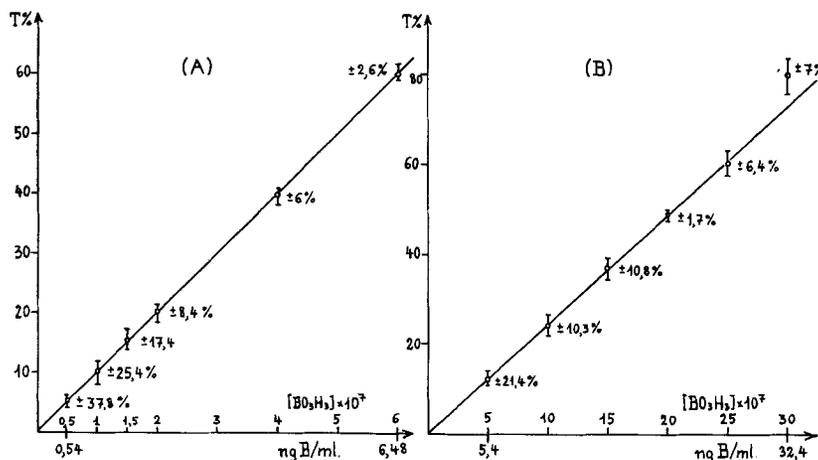


Fig. 4. (A) Courbe d'étalonnage en fluorimétrie pour des concentrations d'acide borique comprises entre $5 \cdot 10^{-8}$ et $6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$[\text{DBM}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; t_c : 60 min à 70°C ; fentes: 2/5/4/4/5/2/2; sensibilité: 1; excitation 385 nm; émission 410 nm

(B) Courbe d'étalonnage en phosphorimétrie pour des concentrations d'acide borique comprises entre $5 \cdot 10^{-7}$ et $3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Fentes 5/4/4/5/1; sensibilité: 0,1; excitation: 403 nm; émission: 509 nm; température 77 K

concentrations d'acide borique allant de $5 \cdot 10^{-8}$ à $6 \cdot 10^{-7}$ M. La fluorescence a été mesurée après 60 min de chauffage à 70°C , refroidissement et introduction de l'éther dans les solutions sulfuriques.

Les résultats sont représentés par la droite A de la fig. 4 dont les 6 points représentent chacun la moyenne de 6 essais; l'erreur relative $E\% = S_m \cdot t \cdot 100/T\%$ (S_m = erreur type; t (95%) pour 5 degrés de liberté; $T\%$ = transmission par rapport au blanc; moyenne arithmétique de six essais) est indiquée pour chaque point.

C. Etude de la phosphorescence. – L'intensité de la phosphorescence à la température de l'azote liquide étant plus faible que celle de la fluorescence, nous avons augmenté la concentration de H_3BO_3 tout en conservant les autres conditions (température et durée de chauffage, rapport $[\text{DBM}]/[\text{H}_3\text{BO}_3]$ et composition du mélange). Toutes les mesures de phosphorescence ont été faites à 77 K.

Nous avons étalonné l'appareil au moyen d'une solution de complexe DBM- H_3BO_3 de composition donnée. Tout en ne donnant pas pleine satisfaction, cette technique est suffisante pour le but proposé. Les tentatives faites sur d'autres étalons (toluène [3] ou indole [4] dans l'éthanol) n'ont pas été couronnées de succès.

L'examen du spectre de phosphorescence du complexe DBM- H_3BO_3 (fig. 1) montre, du fait de la transition $T \rightarrow S_0$, un déplacement bathochromique caractéristique du maximum de la bande d'émission (fluorescence 410 nm, phosphorescence 509 nm).

Courbe d'étalonnage. Pour l'établir, nous avons mesuré l'intensité de phosphorescence à 509 nm avec l'excitation à 403 nm d'une série de solutions de concentration en acide borique allant de $5 \cdot 10^{-7}$ à $30 \cdot 10^{-7}$ M ($[\text{DBM}] = 8 \cdot 10^{-5}$ M). Les valeurs des blancs ont été, dans tous les cas, inférieures à 2,5 unités de transmission. Les résultats

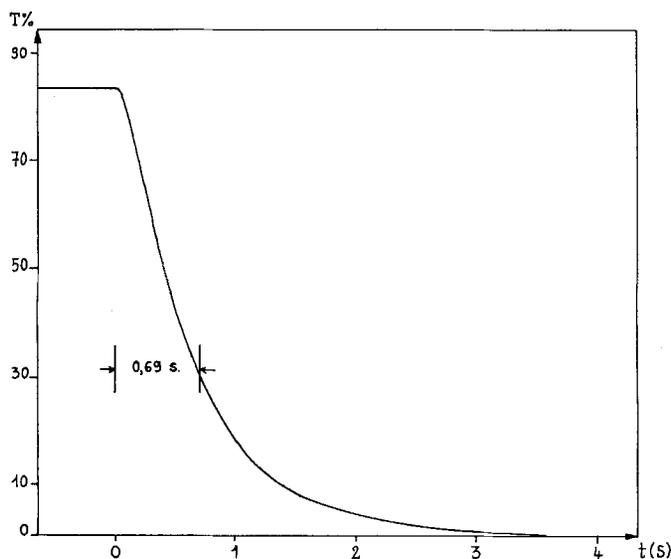


Fig. 5. Courbe moyenne de décroissance de la phosphorescence avec le temps

$[\text{DBM}] = 8 \cdot 10^{-5}$ M; $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 3 \cdot 10^{-6}$ M; fentes: 5/4/4/5/1; sensibilité: 0,1; température 77 K

sont représentés par la droite (B) de la fig. 4 dont les 6 points sont chacun la moyenne de six essais.

Détermination de la demi-durée de décroissance. La demi-durée de décroissance de la phosphorescence du complexe DBM- H_3BO_3 établie à l'aide de l'enregistreur (HOUSTON Omnigraph model HR-96) nous a donné une valeur moyenne de $0,69 \pm 0,03$ s (fig. 5).

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. S. MCCARTHY & J. D. WINEFORDNER, *Analyt. Chemistry* **38**, 848 (1966).
- [2] M. MARCANTONATOS, A. MARCANTONATOS & D. MONNIER, *Helv.* **48**, 194 (1965).
- [3] H. A. MOYE, Ph. D. Thesis, University of Florida, Gainesville, Florida 1965.
- [4] S. FREED & W. SALMRE, *Science* **128**, 1341 (1958).

60. Reaktion von Kaolinit mit Kaliumhydroxid

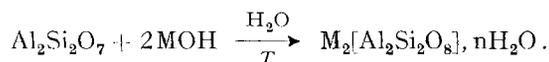
von H. Sticher und R. Bach

Agrikulturchemisches Institut, Eidg. Techn. Hochschule, 8006 Zürich

(10. I. 69)

Summary. The reaction of kaolinite with potassium hydroxide (1 to 9N) was investigated between 70 and 90°C. During a first period of the reaction the content of Si and Al in solution increased and reached a maximum in 100 to 240 minutes, depending on KOH concentration and temperature; then an amorphous aluminosilicate gel formed. After an induction period, again depending on KOH concentration and temperature, the concentrations of Si and Al decreased rapidly, due to the formation of a crystalline potassium aluminosilicate.

Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) wird beim Erhitzen auf ca. 600°C durch die Abspaltung von Wasser in den amorphen Metakaolinit ($Al_2Si_2O_7$) umgewandelt. Dieser kann mit Alkalihydroxiden in Zeolithe (Molekularsiebe) übergeführt werden [1]:



Ebenso reagiert auch Kaolinit selbst mit Alkalihydroxiden [2], wenn auch viel langsamer. Die Kristallisationsprodukte aus den Systemen NaOH-Kaolinit und KOH-Kaolinit wurden von BARRER und Mitarb. [3] im Detail untersucht. Dagegen blieb der Reaktionsverlauf dieser Umsetzungen bisher noch wenig erforscht. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von Kaolinit mit KOH (1–9N) im Temperaturbereich zwischen 70 und 90°C untersucht.

Material und Methoden. – Der Kaolinit wurde von ENGLISH CLAYS, LOVERING AND POCHIN Co. zur Verfügung gestellt. Die Analyse dieses Produktes ist in [3] angegeben. Die Umsetzungen wurden in thermostatierten Teflonzylindern durchgeführt, die mit Rührer, Rückflusskühler und Entnahmerohr versehen waren.

Die Lauge wurde im Reaktionsgefäß auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt; dann wurde der Kaolinit (4,3% bezogen auf die Lauge) zugefügt (Zeit null) und dem Gemisch in angemessenen Zeitabständen aliquote Proben entnommen. Die Proben wurden filtriert, und im Filtrat wurden Si und Al bestimmt.