

**Dosage colorimétrique de traces de Bore
par le Carmin**

par

R. CYPRES et P. LEHERTE (Bruxelles)

Extrait du « Bulletin des Sociétés Chimiques Belges » N° 63, 1954

081

C 992

n° 4

LOUVAIN

IMPRIMERIE CEUTERICK

1954

081

C 992

n° 4

BRUXELLES-UNIVERSITE

Dosage colorimétrique de traces de Bore par le Carmin

par

R. CYPRES et P. LEHERTE (Bruxelles)

SUMMARY. — Carmin makes possible a rapid and precise colorimetric determination of Boron from 0,05 γ up to 50 γ .

A method has been worked out successfully for the determination of B in Ca, Carbons and U, used in the construction of nuclear reactors, without preliminary separation of the B as volatile methyl borate, by distillation.

I. INTRODUCTION

Le graphite et l'uranium entrant dans la fabrication de piles à réaction nucléaire ne peuvent contenir plus de 0,5 p.p.m. de bore, à cause de la grande section efficace de cet élément.

La méthode colorimétrique classique au moyen de la curcumine, employée pour la détermination de traces de B, présente de multiples inconvénients : le B doit être séparé par distillation sous forme de méthyl borate volatil, recueilli dans de la soude, saponifié, puis dosé colorimétriquement. Elle est longue et le grand nombre de manipulations diminue la précision de la détermination.

Le présent travail est consacré à l'étude du carmin comme réactif pour l'analyse quantitative des traces de B, sans séparation préalable de celui-ci par distillation.

Nous avons d'abord procédé, sur des solutions de sels de B, à une étude critique des différents facteurs influençant la colorimétrie. Nous avons ainsi mis au point une méthode précise et directe de dosage quantitatif dont la sensibilité est de 0,5 γ de B.

Ensuite, nous avons adapté cette méthode au dosage du B dans les différents matériaux entrant directement



ou indirectement dans la construction d'une pile à réaction nucléaire : Le Ca métallique utilisé pour la réduction calciothermique de l' UF_4 , le C pour modérateur ou réflecteur et l'U métal et ses sels.

Dans chacun des cas, nous indiquons les modifications à apporter à la méthode générale et un mode opératoire adéquat.

Nous avons ainsi pu mettre au point une méthode précise et rapide d'analyse de traces de B depuis 0,05 γ jusqu'à 50 γ qui est d'application très générale.

II. TRAVAUX ANTÉRIEURS

Un grand nombre d'études ont été publiées sur la détermination du bore; celle-ci est rendue difficile, dans le cas de faibles traces, en grande partie à cause de la présence de B dans tous les appareils en verre, et de la volatilité de l'acide borique.

Parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour cette détermination, très peu peuvent être appliquées à la recherche de quantités de bore aussi faibles que celles que nous nous proposons de doser. Nous considérons ici uniquement les méthodes colorimétriques, l'analyse spectrographique de traces de B ayant fait l'objet d'une publication antérieure ⁽¹⁾.

Beaucoup de colorants, dont le plus connu est la quinalizarine ⁽²⁾, changent de couleur en présence d' H_2SO_4 concentré et de petites quantités de bore.

Certains auteurs admettent de ce fait, que l'erreur due à l'absorption d'eau peut atteindre 1 ppm ⁽³⁾.

C'est pourquoi, on a cherché à la remplacer par d'autres réactifs, sensibles en présence d' H_2SO_4 moins concentré.

Parmi les colorants qui ont été proposés dans ce but,

(1) D. SHUGAR : Semi quantitative spectrographic analysis of Boron content of Graphite and Carbon, *Bulletin du Centre de Physique Nucléaire de l'U.L.B.*, n° 34, janvier 1952.

(2) K.C. BERGER et E. TRUGG, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 11 540-5, 1939.

(3) G. SMITH, et STANLEY, *Analyst*, 60, 735-9, 1935.

on trouve : le rouge carmin, l'alizarine S, la purpurine, le chromotrope 2 B, le bleu rufianique, le bleu Waxoline, etc...

Un autre réactif du bore qui n'appartient pas à cette catégorie, et qui est très souvent utilisé, est la curcumine.

Elle est considérée par beaucoup comme étant le réactif le plus sensible pour la détermination de petites quantités de bore (4). Mais, la coloration est également très sensible aux conditions extérieures, et, la méthode est longue et délicate.

Aussi, après avoir pratiqué pendant plusieurs années la colorimétrie à la curcumine (5) et l'avoir comparée à quelques uns des autres réactifs cités, nous avons constaté que l'emploi du carmin présentait beaucoup d'avantages, tant au point de vue de sensibilité et de la précision de l'analyse que de la facilité de la manipulation.

Le carmin, sel d'AL du cochineal, a été proposé, en 1936, comme réactif qualitatif du bore par ZORKIN (6).

En présence d' H_2SO_4 et de bore, il vire du rouge au bleu.

Ce n'est qu'en 1947 qu'il a été utilisé pour la recherche quantitative du bore par EVANS et Mc HARGUE (7). La méthode qu'ils appliquent est très simple : ils ajoutent le colorant en solution 0,05 % dans H_2SO_4 , à une petite quantité de solution de bore, et mesurent l'absorption du complexe formé; ils déterminent ainsi des quantités comprises entre 1 et 12 ppm. Ils ont également montré que seuls les nitrates interfèrent en détruisant le colorant.

KAZARINOVA-OKNINA (8) l'ont utilisé en solution concentrée d'HCL, méthode qui, d'après HATCHER et WILCOX, n'est pas sensible aux faibles concentrations.

En 1950, ceux-ci s'en sont servi pour la recherche du

(4) JOHN J. RUSSEL, The colorimetric determination of traces of Boron, *National Research Council of Canada*, Montréal, March 1944.

(5) W.L. DE KEYSER et R. CYPRES, Préparation du graphite nucléairement pur, *Bulletin du Centre de Physique nucléaire de l'U.L.B.*, n° 35, juin 1952. *Proceedings int. symposium on the reactivity of solids*, Göteborg 1952.

(6) F.P. ZORKIN, *J. Appl. Chem. (USSR)* 9, 1505-6, 1936.

(7) C.A. EVANS et J.S. Mc HARGUE, *J. Assoc. Off. Agr. Chemists*, 30, 308-10, 1947.

(8) V.A. KAZARINOVA-OKNINA, *Zavodskaya Lab.*, 14, 253-5, 1948.

bore dans les plantes ⁽⁹⁾. Leur méthode simple et précise fut le point de départ de notre travail.

Elle comprend un traitement de cendres, entraînant une dilution. Ceci nécessite un échantillon contenant plusieurs γ de B, ce qui est exclu dans les cas qui nous intéressent.

Pour atteindre les limites inférieures, ils concentrent la solution par évaporation en milieu alcalin. D'autre part, l'élimination des nitrates et des nitrites se fait par chauffage en milieu acide. L'acide borique étant volatil, cette opération peut facilement entraîner des pertes de B.

III. MÉTHODE AU CARMIN

Mise au point de la méthode sur des solutions pures de sel de B

Par analogie avec la méthode proposée par Hatcher et Wilcox, nous avons suivi au départ le mode opératoire suivant et étudié ensuite l'influence des différents facteurs sur la sensibilité et la précision de l'analyse.

1. Prendre 2 ml de solution de B dans un ballon jaugé de 25 ml propre et sec;
2. ajouter deux gouttes de HCL;
3. ajouter environ 10 ml de H_2SO_4 (H_2SO_4 95-97 % pour analyse : densité 1,84);
4. boucher et refroidir rapidement;
5. ajouter 10,0 ml de colorant (solution 0,05 % de « carmin spécial pour histologie — R.A.L » dans H_2SO_4 1,84);
6. amener à 25 ml avec H_2SO_4 ;
7. agiter.

Toutes les mesures d'absorption ont été effectuées au moyen du spectrophotomètre Beckman, modèle D.U. indiquant la densité optique

en millième d'unités $\left(\frac{D.O.}{1000}\right)$.

1. Variation de la densité optique en fonction :

a) de la longueur d'onde

La région située au-delà de $570m\mu$, où l'absorption due au colorant commence à être relativement faible, convient seule pour mesurer l'absorption maximum du complexe de B.

(9) J.T. HATCHER et L.V. WILCOX, *Anal. Chem.*, **22** (4), 567-69, 1950.

Nous avons tracé les courbes d'absorption dans cette dernière région pour deux solutions préparées suivant le procédé décrit plus haut, contenant respectivement 1 γ et 0,5 γ de bore, en remplaçant dans le blanc la solution de bore par de l'eau distillée.

Les deux courbes obtenues sont parallèles, indiquant qu'il n'y a pas d'interférence avec d'autres impuretés.

Les courbes obtenues présentent un maximum situé entre 600 et 625 $m\mu$. Nous avons choisi 610 $m\mu$ pour effectuer les mesures.

b) du temps

Nous avons mesuré l'évolution dans le temps et la densité optique d'une solution contenant 1 μ de bore (tableau I). On voit que le développement de la coloration est complet après 40 minutes et qu'elle est stable pendant au moins 24 heures.

TABLEAU I. — *Evolution du complexe*

Temps	D.O.
	<u>1.000</u>
10'	12
20'	20,5
30'	22,5
40'	23,5
1 h.	23,5
2 h.	23,5
24 h.	23,5

Nous avons convenu d'attendre 45 minutes avant d'effectuer les mesures.

2. Courbe d'étalonnage du bore

Dans le but de déterminer dans quelles limites de concentration en bore, la loi de Beer-Lambert est vérifiée, nous avons fait varier cette concentration de 0 à 50 γ .

Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau II. La loi de Beer-Lambert est vérifiée de 0 à 30 γ .

Comme de toutes façons, notre intérêt se porte sur la détermination de faibles concentrations, nous nous sommes

limités, dans nos essais ultérieurs, à la région comprise entre 0 à 2 γ de B. (figure 1).

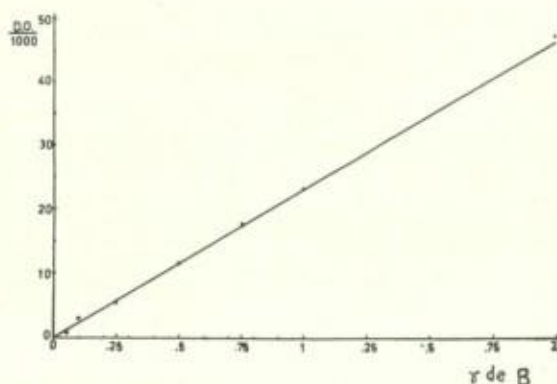


Fig. 1. Courbe d'étalonnage de 0 à 2 γ de B

TABLEAU II. — D.O. en fonction de la teneur en B

I	II	III	IV		V	
teneur en B (γ)	Nb. d'essais	D.O. / 1.000	Ecart de la moyenne		plus grand écart	
			abs.	%	abs.	%
0,05	5	1	0,01	20	0,05	100
0,10	5	2,5	0,01	10	0,05	50
0,25	4	5,5	0,02	8	0,05	20
0,50	7	11,5	0	0	0,08	16
0,75	5	18	0,02	3	0,15	20
1,0	16	23,5	0	0	0,08	8
2	7	49	0,07	3,5	0,1	5
10	5	235	0	0	0,5	5
25	5	595				
30	5	700				
40	5	900				
50	5	1.090				

La limite de sensibilité de la méthode, déterminée par la sensibilité de l'appareil utilisé (0,001 de D.O.) est 0,05 γ de B.

3. Influence de divers réactifs

a) Concentration en carmin

Nous avons effectué nos essais en utilisant une solution de carmin à 0,05 % (soit 0,92 mg. de carmin dans 10 ml. de réactif).

Des essais qui ont été faits avec des solutions à 0,04 % et 0,06 %, soit 0,74 et 1,11 mgr. de carmin dans 10 ml. de réactif, nous ont montré que dans ces limites, la densité optique du complexe formé est pratiquement indépendante de la concentration du réactif. (tableau III).

TABLEAU III. — D.O. en fonction concentration en carmin

Concentration en carmin		D.O.-1000
mgr	%	
0,74	0,04	50,9 ± 1
0,92	0,05	51 ± 1
1,11	0,06	51,5 ± 1

Nous avons continué à adopter la concentration proposée.

b) H C L

Deux séries de solutions contenant 1 γ de bore ont été préparées; l'une a été traitée en présence de HCl, l'autre en l'absence de HCl, dans les mêmes conditions.

Toutes deux donnent les mêmes résultats, ce qui nous a conduit à supprimer l'addition d'HCl.

c) Rapport eau - H₂SO₄

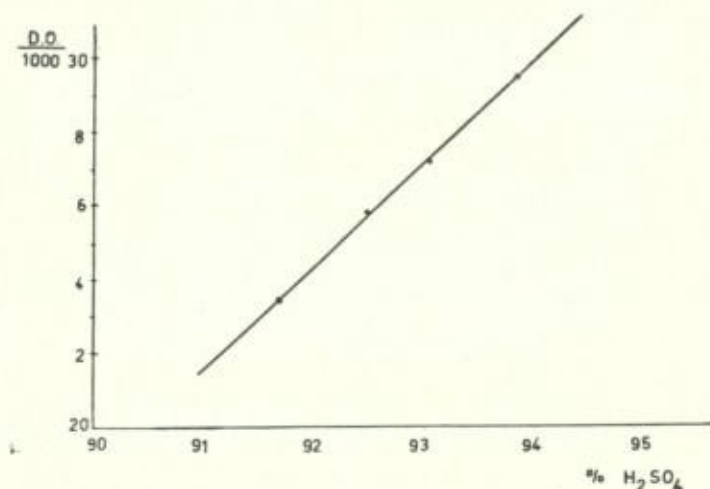
L'intensité du complexe carmin-acide borique dépend de la concentration en H₂SO₄.

Ce fait a été mis en évidence en mesurant les densités optiques de solutions contenant 1 γ de B. en présence de quantités différentes d'eau.

Les résultats de ces essais, portés dans le tableau IV, montrent que l'augmentation de la concentration en H₂SO₄ favorise la formation du complexe coloré.

TABLEAU IV. — *D.O. en fonction de la concentration en H₂SO₄*

Volume d'eau dans solution contenant 1 γ B	Concentration H ₂ SO ₄ des 25 ml de sol. fin.	D.O. /1.000
1 ml	93,9 %	29,6
1,35 ml	93,1 %	27,3
1,6 ml	92,5 %	26
2 ml	91,7 %	23,5

Fig. 2. Influence de la concentration en H₂SO₄ sur l'absorption d'une solution contenant 1 γ de B

La courbe de la figure 2, qui reprend les données du tableau IV, montre que la densité optique augmente linéairement avec la concentration en H₂SO₄.

Des essais faits avec de l'oléum, H₂SO₄ 120 % (solutions finales contenant 100 % H₂SO₄) ont donné des densités optiques variables.

Ceci peut s'expliquer par la volatilité de l'acide borique.

En effet, l'addition de l'oléum provoque un fort échauffement, amenant la solution jusqu'à l'ébullition; celle-ci peut causer une perte d'acide borique par distillation.

Il est possible qu'en prenant des précautions spéciales, on puisse obtenir de bons résultats. Mais l'emploi d'oléum

n'est pas à conseiller, car il entraîne trop de difficultés de manipulation.

4. Mode opératoire

L'étude des différents facteurs influençant le développement de la coloration, nous a conduit à adopter le mode opératoire suivant pour l'analyse du B en solution.

1. Pipeter 2 ml de solution, les verser dans un matras de 25 ml.
2. additionner à la burette environ 10 ml d' H_2SO_4 (95-97 % D 1,84).
3. boucher et refroidir rapidement;
4. additionner 10 ml de colorant (solution 0,05 % \pm 0,01 %);
5. amener à 25 ml avec H_2SO_4 (95-97 % D, 1,84);
6. attendre 45 minutes;
7. déterminer l'absorption à 610 m μ par rapport à une solution préparée de la même façon à partir d'eau distillée.

IV. APPLICATION DE LA MÉTHODE AU DOSAGE DU BORE DANS LE CaO, le C et l' U_3O_8

1. Dosage dans le CaO

La détermination du bore dans CaO est particulièrement importante parce que d'une part, elle permet l'analyse du bore dans le Ca métallique, nucléairement pur, utilisé dans la métallurgie de l'uranium pour réduire, par calciothermie, l' UF_4 en U, et que d'autre part, ainsi que nous l'exposons dans le paragraphe suivant, la détermination du bore dans les carbones se fait par calcination du C sur CaO et dosage du bore ainsi fixé sous forme de borate de chaux.

L'échantillon de Ca est transformé en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par addition prudente d'eau (la réaction étant violemment exothermique), le lait de chaux ainsi obtenu est évaporé à sec et calciné à 900° pendant 15 minutes.

Le bore contenu dans le Ca est ainsi transformé en borate de Ca.

Au résidu ainsi obtenu, on additionne prudemment de l' H_2SO_4 concentré. Le sulfate de Ca formé est séparé par filtration.

Les causes de pertes et de contaminations sont réduites au minimum, par filtration sous vide, de la solution, sur

filtre en verre d'Iéna, modèle 3 G, plongeant directement dans le matras jaugé.

Mode opératoire

1. Peser 1 gr de Ca métallique dans une capsule de Pt;
2. humecter prudemment par de l'eau bidistillée jusqu'à transformation complète;
3. ajouter un excès de 10 ml d'eau et évaporer à sec au bain-marie;
4. transférer le résidu sec dans un four à mouffle de quartz préalablement porté à 900°;
5. maintenir 15 minutes à cette température;
6. traiter très prudemment le résidu sec par 5 ml d'H₂SO₄ concentré;
7. Transférer la solution et les cendres non dissoutes dans le filtre en verre d'Iéna, modèle 3G, plongeant directement dans un matras jaugé de 25 ml.
Rincer la capsule de Pt et le filtre successivement avec 4 ml, 2 ml, et 1 ml d'H₂SO₄;
8. ajouter 2 ml d'eau pour reproduire les conditions expérimentales employées pour la courbe d'étalonnage;
9. poursuivre le mode opératoire comme indiqué précédemment (III, 4°).

TABLEAU V. — Recherche de bore ajouté à du Ca

B ajouté γ	B trouvé γ	nb. d'analyses	D.O. /1.000
0	0	4	0
0,50	0,53	4	12,4
1,00	1,00	6	23,5

Les résultats du tableau V montrent qu'on retrouve, en utilisant la courbe d'étalonnage établie en l'absence de CaO, les quantités de bore ajoutées.

2. Dosage dans les carbonnes

Le dosage du bore dans les carbonnes s'effectue suivant le principe déjà mentionné : les carbonnes finement broyés sont calcinés en présence d'une base, de façon à fixer le bore contenu dans les cendres sous forme de borate.

Afin d'additionner toujours la même quantité de base

aux carbones, on utilise une solution de sacharate de chaux, au lieu de CaO en suspension, dont on prélève une partie aliquote.

Le résidu est, comme précédemment, repris par H_2SO_4 concentré.

Mode opératoire

1. Peser, dans une capsule de Pt, 2 gr de C préalablement broyé au mortier Habisch, de façon à passer au travers d'un tamis 100;
2. ajouter 5 ml de solution de sacharate de chaux, obtenue en dissolvant 1,5 gr de Ca métallique dans 500 ml d'une solution à 10 % de saccharose dans l'eau;
3. évaporer à sec au bain-Marie et décomposer prudemment à la flamme le saccharose;
4. transférer au four à 900° et calciner en atmosphère oxydante jusqu'à disparition des dernières traces de C;
5. continuer l'analyse en suivant le mode opératoire indiqué au § 1, IV.

Nous avons analysé des coques graphitiques de puretés différentes dont la teneur en bore nous était connue (5). Les résultats concordent avec ceux obtenus par colorimétrie à la curcumine et par spectrographie.

a. *Coke de méthane* : obtenu par décomposition thermique du CH_4 à haute température, contenant 0,5 ppm de bore et 0,05 % de cendre.

Nous avons trouvé que des échantillons de 2 gr contenaient $1,06 \pm 0,05$ ou que la teneur en bore est de $0,53 \pm 0,03$ ppm de B.

b. *Coke de butane* : obtenu par décomposition thermique du C_4H_{10} à haute température, contenant moins de 0,2 ppm de bore (quantité trop faible pour être déterminée avec précision par les autres méthodes) et moins de 0,01 % de cendres.

Nous avons trouvé $0,24 \gamma$ de B dans 2 gr, ou, $0,12 \pm 0,03$ ppm.

3. Dosage dans l' U_3O_8

Il est possible d'appliquer la méthode à la recherche du bore dans les oxydes d'uranium.

L' U_3O_8 est mis en solution par attaque à l' H_2SO_4 en présence de H_2O_2 .

Nous avons suivi le procédé habituel, en partant d'une solution contenant 0,5 ml. d' H_2SO_4 , 1 gr. d' U_3O_8 et $0,53 \gamma$ de bore dans 2,5 ml., et, en prenant pour référence une solution contenant les mêmes quantités de substances étrangères, mais pas de bore.

Les cinq essais que nous avons faits nous ont donné en moyenne $0,54 \pm 0,05 \gamma$ dans 2,5 ml.

Après dissolution de l'oxyde, la solution contient un excès de H_2O_2 qui peut altérer le colorant par oxydation.

Mais, cette décoloration est trop lente pour nuire à la colorimétrie, si les lectures sont effectuées 45 minutes après l'addition du carmin. La méthode peut être appliquée également aux autres composés de l'U (métal, fluorures, sels, etc...) qui peuvent toujours être dissous soit directement dans l' H_2SO_4 , soit, après avoir été préalablement transformés en U_3O_8 par simple calcination en atmosphère oxydante.

V. SENSIBILISATION DE LA MÉTHODE PAR ELIMINATION D'EAU

Nous avons montré que la densité optique croît avec la concentration en H_2SO_4 . Or, au moment où le résidu de la calcination est mis en solution, nous pouvons choisir cette concentration.

Nous avons fait des essais sans ajouter d'eau à la solution d' H_2SO_4 . Nous avons ainsi obtenu une seconde droite d'éta- lonnage dont la pente est beaucoup plus forte (fig. 3).

Le tableau VI donne les résultats qui nous ont permis de construire cette droite.

TABLEAU VI. — *D.O. avec et sans addition d'eau*

teneur en B (γ)	nb. d'essais	D.O./1.000 sans eau	D.O./1.000 avec eau
0,2	5	11	4,5
0,4	4	21	9,5
1,0	6	55	23,5

La précision est ainsi doublée. Nous avons opéré de cette façon en partant d'un coke, et nous avons trouvé qu'il contenait 0,14 ppm. de bore. Nous avons prélevé 10 ml / de chaque solution et ajouté de l'eau pour nous retrouver dans les conditions de la première droite d'éta- lonnage.

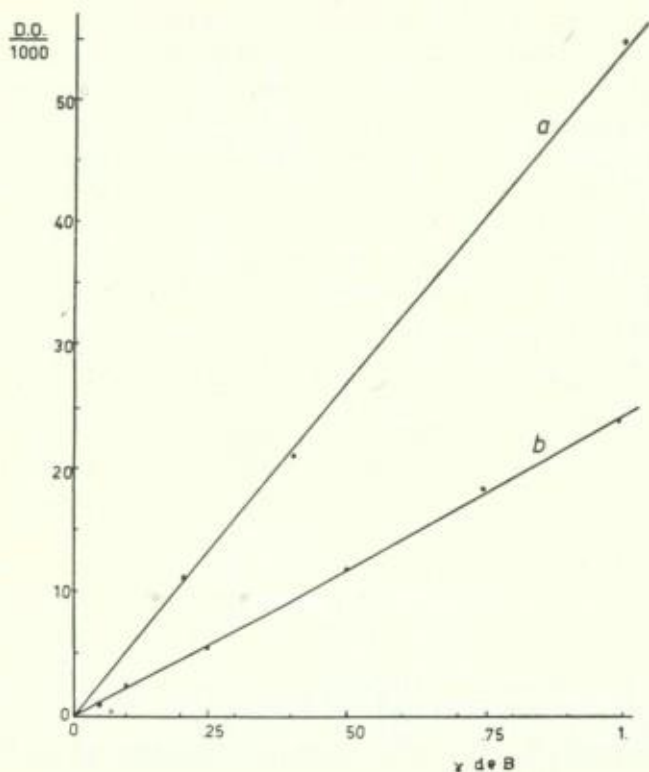


Fig. 3. a. absorption en présence d'eau.
b. absorption en présence de 2 cc d'eau.

La densité optique mesurée après dilution et portée sur la première droite d'étalonnage nous a également donné pour trois essais 0,14 ppm. de bore. La concordance entre ces deux résultats est excellente.

Il est avantageux d'appliquer ce procédé pour l'analyse des échantillons qui doivent être mis en solution après calcination, ou des solutions contenant peu de bore ($\approx 0,1$ ppm).

CONCLUSIONS

L'étude du carmin comme réactif du B, nous a permis de montrer qu'il existe une méthode plus simple et plus pré-

cise que la méthode classique à la curcumine pour la détermination de traces de bore, par colorimétrie.

Elle ne nécessite plus la séparation préalable du bore par distillation.

La colorimétrie au carmin peut être appliquée dans un domaine plus vaste et avec plus de précision; l'erreur est de 0,05 γ en présence d'eau; elle peut être ramenée à 0,02 γ , en absence d'eau, lorsque le procédé comprend une calcination. La limite de sensibilité est de 0,05 γ , et la méthode peut être appliquée jusqu'à 50 γ .

Elle est très rapide, en raison de la simplicité des manipulations.

En partant de solutions, on peut faire cinq essais en 1 H. 30; le seul désavantage est la nécessité d'utiliser de l' H_2SO_4 95 - 97 %, mais ceci est un inconvénient mineur, et constitue d'ailleurs une amélioration par rapport à d'autres méthodes (quinizarine) qui emploient de l' H_2SO_4 fumant.

De plus, la méthode au carmin, contrairement à la curcumine, n'est pas sensible aux conditions extérieures. Des variations de 20 % dans la concentration du réactif n'influencent pas l'absorption du complexe. La coloration reste constante dès le complet développement, pendant au moins 24 heures.

Nous l'avons adaptée avec succès à l'analyse du B dans le calcium, les carbones et l'Uranium.

Ces conclusions nous ont conduits à adopter pour nos contrôles de « pureté nucléaire », l'emploi du carmin pour la détermination colorimétrique de traces de B.

* * *

Cette étude a été effectuée dans les laboratoires de Chimie Industrielle du Professeur W.L. DE KEYSER à l'Université Libre de Bruxelles, grâce aux subsides de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.