

Le dosage de l'acide 4-chlore-2-méthylphénoxyacétique en composition avec des acides chlorés et nonchlorés

ELSA GRABE

Laboratoire d'Essais de l'Etat, Stockholm, Suède

En fabriquant les moyens pour détruire les mauvaises herbes, maintenant si actuels, de crésol chloré, on obtient un mélange d'acides, qui, sauf l'acide 4-chlore-2-méthylphénoxyacétique (4K2M) physiologiquement effectif, contient aussi l'acide 6-chlore 2-méthylphénoxyacétique (6K2M), des acides non-chlorés, dichloresubstitués et des crésols correspondants. Pour juger de l'efficacité du liquide il s'agit de déterminer la teneur de l'acide effectif.

Avec les méthodes habituelles on peut seulement séparer la quantité totale des acides et déterminer le dosage de chlore. On peut donc estimer la grandeur des teneurs des acides dichlorés et non-chlorés.

Pour séparer les acides différents les méthodes spectrophotométriques sont probablement les seules employables. Dans ce but le fil. dr. B. Sjöberg, Skoghall, a fait, selon ce qu'il m'a dit, une méthode pour cette détermination par l'absorption dans la région de l'infrarouge. Les investigations en l'infrarouge sont pratiquement difficiles et exigent des appareils extrêmement coûteux, j'ai donc dû faire des investigations en l'ultraviolet pour obtenir une méthode pour le dosage de 4K2M.

Le laboratoire d'Essais de l'Etat en Suède voudrait comparer les deux appareils de Beckman et de Hilger afin de déterminer les avantages de l'un et de l'autre pour des buts spéciaux. Après avoir obtenu les courbes des acides en question, j'ai essayé de déterminer la teneur de l'acide 4K2M.

Les substances pures, obtenues de Skoghallsverken, sont, pour identification, investigées quant au point de fusion et l'acide 4K2M aussi au dosage de chlore.

| Substance | Point de fusion, °C | Chlore, % |
|-------------|---------------------|-----------|
| acide 4K2M | 121 | 17,7 |
| » 6K2M | 110 | |
| » nonchloré | 155 | |
| » dichloré | 188 | |

Tableau 1. L'extinction des substances pures.

| Substance | Acide 4-chlore 2-méthyl- phénoxyacétique | | | | Acide 6-chlore 2- méthylphénoxy- yacétique | | | Acide 4,6-di- chlore 2- méthylphén- oxyacétique | | 2-Méthylphénoxy- acétique, nonchloré | | | |
|----------------------------|---|-------|------------|-------------|--|-------------|------------|--|------------|--|-----------|------------|------------|
| | 12,9 mg/100 ml | H | 10,0 Bl | 12,9 Bl | 10,0 B2 | 52,4 H | 52,4 Bl | 52,4 B2 | 10,0 Bl | 10,0 B2 | 13,1 H | 10,0 Bl | 10,5 B2 |
| Longueurs d'ondes en mμ | L'extinction $\log I_0/I$ | | | | | | | | | | | | |
| 310 | 0,016 | 0,004 | 0,064 | 0,002-0,002 | 0,026-0,004 | 0,005 | 0,004 | 0,073 | 0,001 | 0,002 | | | |
| 300 | 0,028 | 0,011 | 0,091 | 0,010 | 0,00 | 0,038-0,005 | 0,007 | 0,006 | 0,083 | 0,001 | 0,002 | | |
| 290 | 0,649 | 0,446 | 0,623 | 0,508-0,01 | 0,050-0,002 | 0,070 | 0,075 | 0,087 | 0,005 | 0,005 | | | |
| 288 | 0,916 | 0,655 | 0,91 | 0,712 | — | 0,058 | 0,005 | 0,117 | 0,131 | 0,094 | 0,007 | 0,010 | |
| 287 | — | 0,706 | — | 0,737 | — | — | 0,012 | 0,149 | 0,161 | — | 0,012 | 0,016 | |
| 286 | — | 0,719 | — | 0,727 | — | — | 0,022 | 0,184 | 0,200 | — | 0,019 | 0,026 | |
| 285 | 0,915 | 0,714 | 1,03 | 0,717 | 0,008 | 0,084 | 0,035 | 0,221 | 0,238 | 0,128 | 0,033 | 0,040 | |
| 282 | 1,02 | 0,776 | 1,10 | 0,796 | 0,099 | 0,180 | 0,130 | 0,251 | 0,245 | 0,335 | 0,154 | 0,197 | |
| 280 | 1,06 | 0,819 | 1,16 | 8,83 | 0,216 | 0,299 | 0,261 | 0,234 | 0,234 | 0,692 | 0,379 | 0,485 | |
| 279 | — | 0,818 | — | 0,805 | — | — | 0,345 | 0,238 | 0,243 | — | 0,539 | 0,665 | |
| 278 | 1,02 | 0,801 | 1,15 | 0,799 | 0,389 | 0,473 | 0,440 | 0,246 | 0,250 | 1,065 | 0,692 | 0,83 | |
| 275 | 0,87 | 0,691 | 1,03 | 0,676 | 0,635 | 0,73 | 0,700 | 0,262 | 0,265 | 0,997 | 0,746 | 0,76 | |
| 270 | 0,670 | 0,524 | 0,82 | 0,508 | 0,733 | 0,87 | 0,82 | 0,199 | 0,196 | 1,18 | 0,89 | 0,95 | |
| 265 | 0,440 | 0,340 | 0,60 | 0,326 | 0,69 | 0,87 | 0,78 | 0,148 | 0,147 | 0,94 | 0,684 | 0,71 | |
| 260 | 0,276 | 0,207 | 0,441 | 0,197 | 0,515 | 0,71 | 0,612 | 0,098 | 0,099 | 0,665 | 0,455 | 0,478 | |
| 255 | 0,173 | 0,122 | 0,339 | 0,116 | — | 0,54 | 0,436 | 0,063 | 0,067 | — | 0,285 | 0,287 | |
| 250 | 0,114 | 0,076 | 0,291 | 0,076 | 0,190 | 0,372 | 0,276 | 0,044 | 0,054 | 0,284 | 0,148 | 0,157 | |
| 240 | 0,74 | 0,593 | 0,93 | 0,695 | 0,085 | 0,320 | 0,182 | 0,237 | 0,295 | 0,205 | 0,057 | 0,067 | |

H = appareil de Hilger, épaisseur des cuves = 100 mm, fente = 0,4 à 1,1 mm, correspondant une largeur de la bande spectrale de 5 Å
Bl = appareil de Beckman, épaisseur des cuves = 100 mm, fente = 0,5 à 1,1 mm, correspondant une largeur de la bande spectrale de ~ 22 Å
B2 = appareil de Beckman, épaisseur des cuves = 100 mm, fente = 0,1 à 0,3 mm, correspondant une largeur de la bande spectrale de 7 Å

Tableau 1. montre des valeurs d'extinction obtenues par des mesures d'absorption des acides différents en solution alcoolique. Les résultats obtenus sont corrigés concernant l'absorption des cuves.

L'investigation est faite avec deux appareils de Beckman, modèle DU, aux deux laboratoires différents, et avec un appareil de Hilger, modèle »UV spek H 700». Les résultats obtenus sont pour comparaison calculés comme l'extinction ($\log \frac{I_0}{I}$) par 10 mg de la substance pro 100 ml de la solution, et alors les courbes sont dessinées.

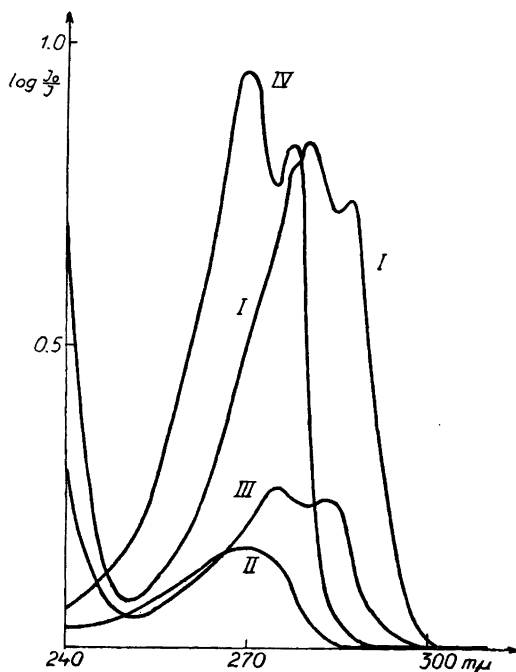


Fig. 1. L'extinction des mélanges connus (l'appareil B2).

- I. 4K2M
- II. 6K2M
- III. 4.6-dichloré
- IV. nonchloré

Celles-ci montrent que l'acide 4K2M surpasse un maximum à 287 m μ (courbe I), tandis que les autres y ont de l'absorption minimale. L'acide dichloresubstitué (courbe III) seulement a une absorption plus grande que les défauts de mesures, mais la teneur doit être peu importante. On peut introduire une correction, calculée du dosage de chlore.

Pour apprécier la précision des mesures quantitatives de l'acide 4K2M en mélange, j'ai fait des solutions avec des dosages connus et les résultats des mesures de l'extinction enregistrés à 280 et à 287 m μ sont inscrits au tableau 2.

Aux investigations avec les appareils de Beckman j'ai employé la même sensibilité, mais les fentes correspondantes étaient différentes, et par conséquent les détails des courbes apparaissent d'une manière différente. Les fentes sont inscrites au tableau 1.

Les résultats obtenus (tableau 2) montrent que les mesures d'absorption à 287 m μ de l'acide 4K2M sont égales, concernant la précision, en employant les 3 appareils. La méthode doit donner des résultats avec une précision de 3 unités en pourcentage.

Malheureusement je n'ai pas eu l'occasion de mesurer un plus grand nombre de mélanges connus pour justifier l'exactitude de la méthode.

Tableau 2. Investigation des mélanges connus.

| | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| Le mélange contient | | | | | | | | | |
| 4K2M, mg par 100 ml | 9,0 | 8,0 | 7,0 | 6,0 | 8,0 | 6,0 | 9,5 | 9,0 | |
| 6K2M, » » 100 » | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 1,0 | 2,0 | — | — | |
| acide nonchloré, mg/100 ml | — | — | — | — | 1,0 | 2,0 | — | — | |
| » dichloré, » /100 » | — | — | — | — | — | — | 0,5 | 1,0 | |
| <i>En appareil H:</i> | | | | | | | | | |
| l'extinction à 280 m μ | 0,762 | 0,676 | 0,590 | 0,516 | 0,638 | 0,488 | — | — | |
| dosage de 4K2M calculé, mg/100 ml | 9,2 | 8,1 | 7,2 | 6,3 | 7,8 | 5,9 | — | — | |
| l'extinction à 287 m μ | 0,679 | 0,590 | 0,509 | 0,432 | — | 0,435 | 0,709 | 0,675 | |
| dosage de 4K2M calculé, mg/100 ml | 9,3 | 8,1 | 7,0 | 5,9 | — | 6,0 | 9,6 | 9,0 | |
| <i>En appareil Bl:</i> | | | | | | | | | |
| l'extinction à 280 m μ | — | — | 0,585 | 0,511 | — | — | — | — | |
| dosage de 4K2M calculé, mg/100 ml | — | — | 7,1 | 6,2 | — | — | — | — | |
| l'extinction à 287 m μ | — | — | 0,496 | 0,424 | — | — | — | — | |
| dosage de 4K2M calculé, mg/100 ml | — | — | 7,1 | 6,1 | — | — | — | — | |
| <i>En appareil B2:</i> | | | | | | | | | |
| l'extinction à 280 m μ | 0,739 | 0,681 | 0,597 | 0,500 | 0,639 | 0,471 | — | — | |
| dosage de 4K2M calculé, mg/100 ml | 9,0 | 8,1 | 7,2 | 6,0 | 7,6 | 5,7 | — | — | |
| l'extinction à 287 m μ | 0,652 | 0,598 | 0,510 | 0,425 | 0,578 | 0,426 | — | — | |
| dosage de 4K2M calculé mg/100 ml | 8,9 | 8,1 | 6,9 | 5,9 | 7,9 | 5,8 | — | — | |

CONCLUSIONS

Il est possible de déterminer la teneur de l'acide 4-chlore-2 méthylphénoxy-acétique, en mélange avec 6-chlore-2méthylphénoxyacétique et les acides dichloré et nonchloré, par évaluation de leur extinction à 287 m μ .

Je remercie monsieur fil.dr B. Sjöberg, Skoghall d'avoir mis à ma disposition les substances pures.

Je dois aussi remercier madame fil.lic. G. Aulin-Erdtman, messieurs fil.kand. B. Örtenblad et fil.lic. H. Arnfelt ainsi que ses assistants pour leur amabilité de m'avoir permis d'utiliser leurs appareils.

Manuscrit reçu le 25 mars 1950.