

APPLICATION DES DOSAGES AUTOMATIQUES A L'ANALYSE DES SOLS 4^e Partie

DOSAGE DE LA SILICE DANS DES EXTRAITS DE SOL (1)

par B. DABIN*
avec la collaboration de J.C. BRION, P. PELLOUX, J. RIVOALEN, F. ROBIN**

INTRODUCTION

La présente méthode a pour but de séparer dans le sol les produits amorphes relativement solubles (silice, fer, aluminium) des produits fortement cristallisés ou sous forme de silicates.

Pour cela le sol est attaqué d'une façon ménagée et à plusieurs reprises par des réactifs acides et basiques. Les éléments silice, fer et aluminium, sont dosés sur les divers extraits. Des courbes cumulatives de dissolution sont tracées, permettant de déterminer graphiquement le passage des formes amorphes aux formes cristallines.

Préparation des échantillons (Méthode SEGALEN)

On part de 0,5 g de terre finement broyée, placée dans un tube de centrifugeuse en polyvinyle de 100 ml.

Addition d'acide chlorhydrique 8 N, 50 ml.

Attaquer 1/2 heure à froid.

Centrifuger, décantier, laver avec 40 ml d'eau.

Mélanger les décantats dans une fiole de 200 ml.

(1) Cet article a été présenté au Symposium Technicon 1967, à Brighton (Gde-Bretagne).

* Inspecteur général de recherches.

** Techniciens aux SSC, Bondy.

Addition de soude 0,5 N, attaquer au bain-marie à 80° pendant 5 mn,

Centrifuger, décanter dans la fiole de 200 ml.

Ajouter dans la fiole de 200 ml, 50 ml de soude 7 N mesurée exactement afin d'obtenir une concentration finale de HCl à 1 %, le pH étant voisin de 1.

(Si la quantité de soude ajoutée est trop élevée, il y a précipitation de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$.)

Conserver la solution d'attaque dans une fiole de polyvinyle.

Recommencer 8 fois cette opération sur le même échantillon.

On dispose donc pour 1 échantillon de 8 fioles de 200 ml contenant une solution de silice, fer, et aluminium, en milieu chlorhydrique à 1 %.

Sur cette solution, les divers éléments sont dosés par l'autoanalyseur Technicon..

Le passage à l'autoanalyseur est effectué lorsqu'on dispose d'environ 200 solutions correspondant à 25 échantillons de sol.

Les solutions doivent donc être stockées plusieurs jours.

DOSAGE DE LA SILICE

Solution de départ

Il s'agit de doser SiO_2 dans une solution chlorhydrique à 1 % contenant des quantités relativement importantes de fer et d'aluminium. Les teneurs en silice à doser peuvent être très faibles dans les premiers extraits.

Le dosage peut être effectué également en milieu sodique 0,5 N.

Chimie

Principe du dosage

La silice peut être dosée sur ces extraits par formation du complexe silicomolybdate α $\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4$. Ce complexe est moins sensible que le complexe β , mais est plus stable ; il se forme à chaud en milieu peu acide pH 2,3 - 3,9 (CHARLOT).

En raison des faibles teneurs à doser (jusqu'à 3 γ de SiO_2 par ml) (3 ppm), ce complexe est réduit également à chaud par l'acide ascorbique avec développement d'une coloration bleue qui est colorimétrée à 660 m μ .

Éléments gênants

La formation du complexe silicomolybdate ne se forme qu'à partir de silice monomère soluble ; après douze heures, les solutions évoluent, de l'hydroxyde colloïdal se forme qui ne réagit plus que très lentement sur le réactif molybdique. La présence d'aluminium et de fer dans le milieu favorise également la formation de complexes. Après deux ou trois jours de stockage, la réaction est quasiment nulle, le dosage

devient impossible. Un procédé consiste à effectuer le dosage colorimétrique immédiatement après l'extraction, mais cette technique est peu compatible avec le travail en série, ni avec l'utilisation de l'autoanalyseur qui nécessite le stockage de nombreuses solutions pendant plusieurs jours et même davantage.

Pour éviter ces inconvénients, il suffit d'attaquer SiO_2 à froid avec l'acide fluorhydrique qui forme un complexe SiF_6^{2-} . Cette attaque peut se faire directement dans l'autoanalyseur à condition d'opérer dans des bobines de mélange en polyvinyle. Le complexe SiF_6^{2-} peu stable est ensuite décomposé par l'acide borique BO_3H_3 en excès. SiO_2 se trouve ainsi régénéré et peut réagir avec le molybdate.

L'acide fluorhydrique a également l'avantage de complexer de nombreux métaux gênants, en particulier Fe^{+++} , qui n'est pas déplacé par l'acide borique.

L'interférence des ions phosphoriques est faible en raison des petites quantités existant dans le milieu, de la valeur du pH, enfin de l'addition d'acide oxalique qui détruit le complexe phosphomolybdique.

La réduction à l'acide ascorbique en excès a également pour avantage de réduire les petites quantités de Fe^{+++} qui pourraient subsister dans le milieu.

Détails de la méthode

Dans le manifold, l'échantillon en milieu chlorhydrique à 1 % est mélangé à l'air puis à l'acide fluorhydrique à 1 %. Le mélange se fait dans une bobine Tygon (tube de liaison enroulé sur une bobine horizontale).

Ensuite, un mélange d'acide borique, d'acétate de soude concentré et d'acide chlorhydrique tamponné à pH 3,5 est ajouté en excès. Le mélange avec le premier flux s'effectue également dans une bobine de polyvinyle, le tout est évacué vers l'évier.

Sur le tube d'évacuation, 1/3 environ du débit est prélevé par un T débulleur. On ajoute successivement l'air, le molybdate d'ammonium en excès en milieu sulfurique, puis le mélange passe dans un bain-marie double bobine à 60° pour former le complexe silicomolybdique.

A la sortie du premier bain-marie, on rajoute l'acide oxalique, puis l'acide ascorbique en excès. La réduction du complexe molybdique et le développement de la coloration bleue s'effectuent dans un bain-marie double à 60° également.

La colorimétrie s'effectue enfin à 660 m μ .

La ligne de base est tracée en pompant HCl à 1 % pur ; aucune coloration ne se produit, il n'y a pas de contamination si l'on prend soin d'éviter tout contact de l'acide fluorhydrique avec du verre. La ligne de base reste stable pendant plusieurs heures au cours du fonctionnement de l'autoanalyseur.

Réactifs utilisés

Solution mère de silice

On part de silicate de soude hydraté, $\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. On le fait sécher une nuit à l'étuve, puis on le calcine en creuset de platine sur bec bunsen. Le silicate calciné contient 49,6 % de SiO_2 .

On part de 16 g de silicate hydraté. Le produit calciné est ajusté à 8,0645 g exactement ; le silicate calciné est dissout dans l'eau, transvasé dans une fiole de 1 litre et la solution est ajustée avec de la soude jusqu'à normalité 1 N, soit par 34,8 g de NaOH en pastilles, complétée à 1 litre par l'eau distillée.

La solution mère de silicate est conservée en flacon plastique. Le titre réel de cette solution est contrôlé par pesée, après frittage de la silice en milieu chlorhydrique, filtration, calcination et pesée.

Ce titre doit être de 4 g de SiO_2 par litre.

TECHNICON® AUTOANALYZER® METHOD SILICE DATE 1967
 CONCENTRATION RANGE SiO₂ de 1 à 100 ppm ou de 0,04 à 4 % dans le sol
 TYPE SAMPLE SDL SIGNATURE _____
 REFERENCE _____ AFFILIATION D R S T O M

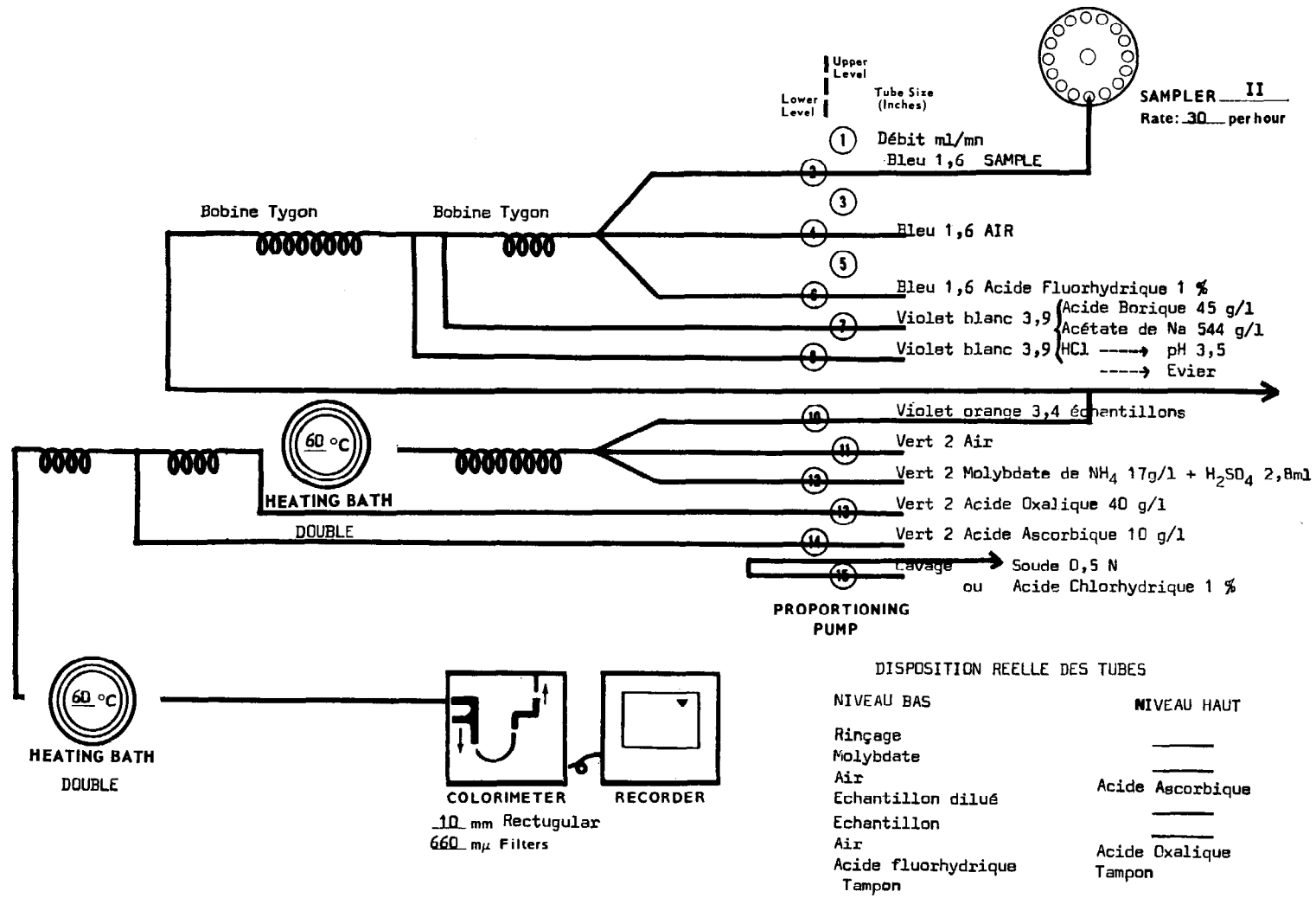


FIG. 1.

Solution étalon

On part d'une solution de base à 200 γ de SiO_2 par ml, soit 50 ml de solution mère dans 1 litre d'eau.

A partir de cette solution, on fabrique 10 étalons de 200 ml en milieu HCl à 1 %, soit 2 ml de HCl pur dans chaque fiole.

— Solutions étalons dans des fioles de 200 ml.

Quantités de solution mère (à 200 γ par ml) - en ml -	0	1	3	8	15	25	40	60	80	100
γ de SiO_2 ml (ppm)	0	1	3	8	15	25	40	60	80	100
% de SiO_2 dans le sol 0,5 g.	0	0,04	0,12	0,32	0,60	1	1,6	2,4	3,2	4

Réactifs

Acide fluorhydrique à 1 % dans l'eau

Solution tampon - Acide borique acétate

- acide borique 45 g
- acétate de soude 544 g
- acide chlorhydrique en quantité suffisante pour obtenir pH 3,5
- ajuster à 1 litre

Réactif molybdique

- molybdate d'ammonium 17 g litre + acide sulfurique 2,8 ml - ajuster à 1 litre.

Acide oxalique 40 g litre

Acide ascorbique 10 g litre

Solution de lavage

- acide chlorhydrique à 1 %.

Exécution du manifold

Le flow diagram indique la dimension des tubes utilisés pour les divers prélèvements. Ces tubes sont nombreux et leur disposition sur la pompe joue un rôle important dans la régularité de l'enregistrement. Cette disposition est indiquée en annexe sur le flow diagram (fig. 1).

Le système de dilution et de repompage a pour but de diminuer le débit total de la pression, qui est très forte dans les tubes, en raison de la présence de deux bains-marie successifs.

Enregistrement standard (fig. 2 et 3)

L'enregistrement standard et la courbe de titration sont réguliers et portent sur une large échelle (1 à 100 ppm SiO_2), la stabilité des divers témoins est très bonne, et ne varie pas en fonction du temps. La ligne de base ne présente pas de dérive appréciable (fig. 2 et 3).

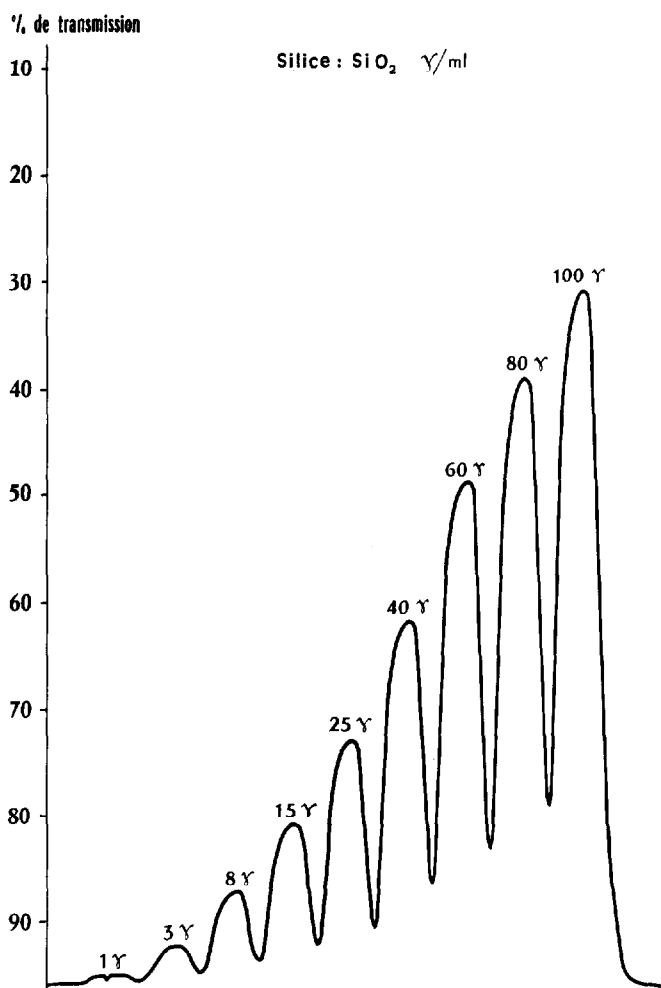


FIG. 2. — Dosage de la silice. Enregistrement standard.

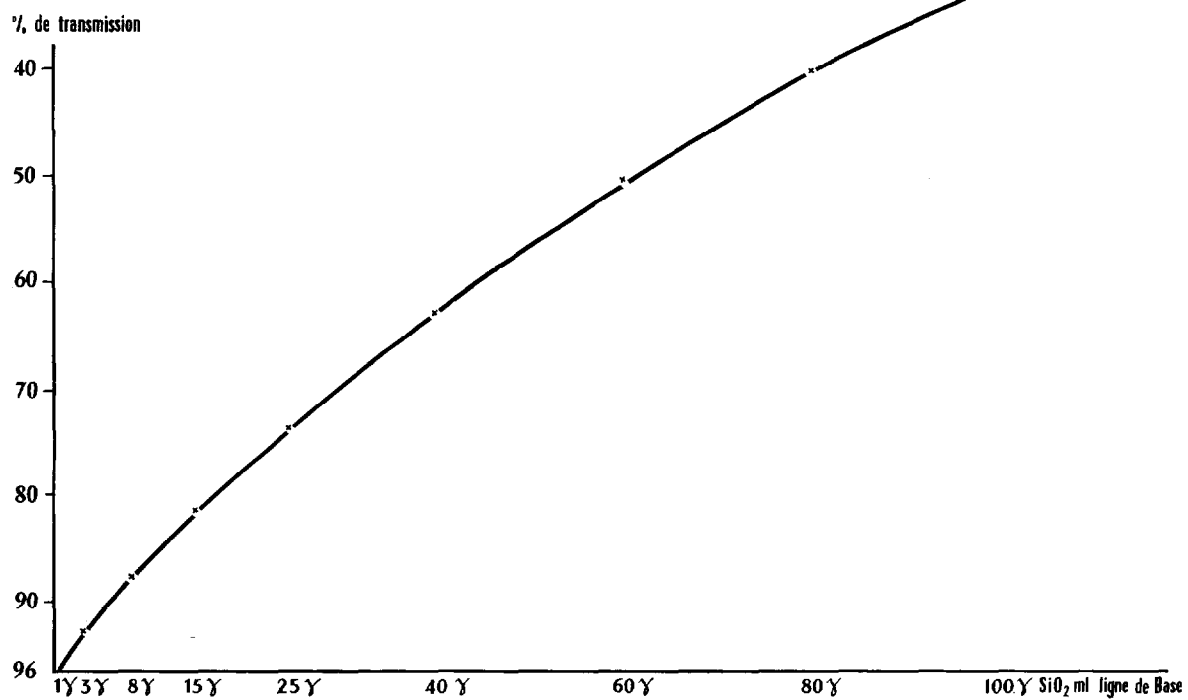


FIG. 3. — Dosage de la silice. Courbe de titration.

Vitesse de dosage

Les dosages se font à raison de 30 à l'heure. La cuve est une cuve rectangulaire de 10 mm. Les filtres sont de 660 m μ .

TABLEAU I

Comparaison des résultats obtenus dans le dosage de la silice par la méthode manuelle et par la méthode à l'autoanalyseur Technicon
SiO₂ % de sol

Echantillons N° d'extraction	BAN 9		MAD 1		GOD 3	
	Dosage manuel*	Technicon	Dosage manuel*	Technicon	Dosage manuel*	Technicon
1	0,23	0,22	0,08	0,08	0,08	0,08
2	0,27	0,20	0,07	0,07	0,20	0,14
3	0,30	0,20	0,07	0,08	0,20	0,14
4	0,30	0,25	0,08	0,07	0,10	0,04
5	0,25	0,23	0,07	0,08	0,09	0,08

* Dosage manuel au silicomolybdate.

Résultats

Comparaison des dosages manuels et autoanalyseur (Tableau 1)

Des dosages ont été effectués par voie manuelle par une technique simple au silicomolybdate, en opérant immédiatement après extraction. Les mêmes analyses ont été refaites en conservant les solutions plusieurs semaines et en repassant plusieurs fois les solutions à l'autoanalyseur après des délais variables. Les résultats autoanalyseurs sont demeurés stables au cours des différents passages, les chiffres en valeur absolue étant du même ordre que ceux de la technique manuelle. Il existe quelques différences de détail, mais les chiffres autoanalyseurs sont plus homogènes que les résultats manuels ce qui correspond mieux à la réalité.

Courbe d'extraction de la silice du sol

Un exemple de courbe cumulative des extraits de silice, fer et alumine est donné dans le graphique joint (fig. 4). La courbe de silice est pratiquement une droite, ce qui correspond au résultat attendu et montre la validité du dosage.

Les courbes de fer et aluminium présentent un changement de pente correspondant au passage des formes amorphes aux formes cristallisées. Ces deux éléments sont également dosés par autoanalyseur technicon.

Elimination des interférences du fer et de l'aluminium

L'exécution de nombreuses analyses a montré que dans certains sols, des quantités très importantes de fer et d'aluminium passaient en solution au cours du premier extrait acide.

Cette forte concentration en fer et aluminium provoque une interférence négative sur le dosage de la silice, pouvant même donner des pics inversés à l'enregistrement. Pour supprimer cette interférence, la technique actuellement adoptée consiste à rajouter de la triéthanolamine dans la solution d'acide

(1) (Essais réalisés par P. PELLOUX, J.C. BRION et A. BOULEAU).

fluorhydrique et dans la solution tampon. Ces deux solutions doivent être chauffées préalablement à leur mélange pour éviter une cristallisation dans les tubes (un petit bain-marie a été réalisé à cet effet).

Les nouveaux réactifs sont les suivants :

acide fluorhydrique	
acide fluorhydrique solution à 40 %	7,5 ml
Triéthanolamine	172,5 ml
eau Q.S. pour	1 000 ml

Solution tampon

acétate de sodium	306 g
acide borique	38 g
Triéthanolamine	100 ml
Acide Chlorhydrique	227,5 ml
Eau Q.S. pour	1 000 ml
pH = 3,5.	

Réactif molybdique

Molybdate d'ammonium	20 g
Acide sulfurique	2,8 ml
Eau Q.S. pour	1 000 ml

Acide ascorbique

20 g dans 1 000 ml eau

Les solutions à doser doivent être ajustées à une acidité variant de 1 875 N à 4 N HCl (on ne rajoute pas de soude dans le mélange des solutions d'attaque acides et basiques).

Les interférences du fer et de l'aluminium sont très faibles dans ces conditions.

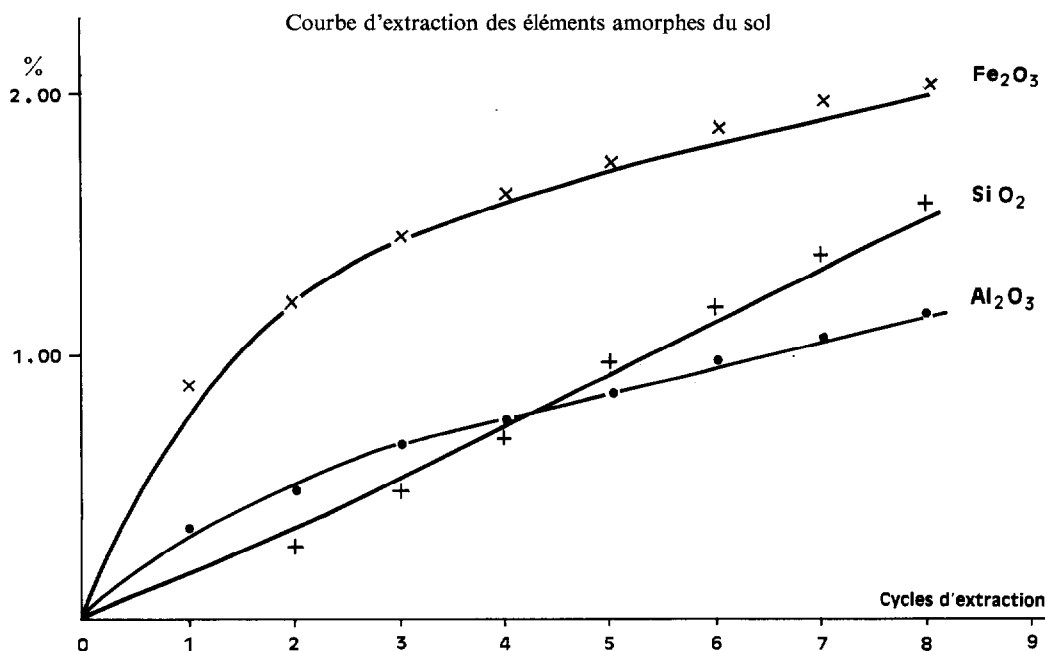


FIG. 4.

CONCLUSION

En raison des très faibles quantités de silice à doser, un contrôle gravimétrique est très difficile, mais la comparaison avec la méthode colorimétrique, manuelle, sur échantillons frais d'une part, la constance des résultats en fonction du temps d'autre part, enfin l'homogénéité et la linéarité des résultats de silice à l'autoanalyseur, semblent montrer que la technique est satisfaisante.