

DOSAGE DE LA SILICE " METHODE AU BLEU "

Principe :

Les formes ionisables de l'acide silicique sont susceptibles de former avec les anions molybdiques un heteropolymolybdate défini , toujours caractérisé par un rapport steochiométrique Si/ Mo égal à 1/12

Seuls les termes monomères de l'acide silicique donnent lieu à une réaction suffisamment rapide pour être utilisable analytiquement . Selon la nature des extraits à doser une phase préliminaire de dépolymérisation s'imposera donc souvent

Le complexe silico-12-molybdique existe sous deux formes isomères , α et β qui se différencient par leurs propriétés , leurs absorbances molaires spécifiques et leurs conditions de formation .

Schématiquement la forme α , qui représente la forme stable , apparait à pH élevé et à chaud . En fait de nombreux facteurs interviennent dans la détermination du type d'isomère qui se formera dans le cadre d'un protocole donné.

Le plus souvent d'ailleurs on doit avoir affaire à un mélange des deux types . - Il n'est pas exclu que ce soit le cas dans le présent protocole - Seule une étude expérimentale systématique , basée notamment sur un enregistrement de l'évolution de la densité optique du complexe en fonction du temps, permettrait de préciser si l'on se trouve en présence de la seule forme α ou en fait d'un mélange $\alpha - \beta$

NB : La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est considérablement ralentie en milieu alcoolique (éthanol) . L'apport d'éthanol au milieu réactionnel permettra donc de stabiliser la densité optique dans les cas où l'on se trouvera effectivement en présence d'un tel mélange .

Dans le présent protocole le complexe est développé en milieu tampon acétate- acide acétique . Le pH final du milieu réactionnel (avant addition du réducteur) se situe dans ces conditions entre 3,1 et 3,2

Compte tenu de la gamme de concentrations généralement rencontrée dans les extraits de la méthode de fractionnement de Segalen , (soit de 1 à 100 ug SiO₂/ml) il est indispensable de faire intervenir le complexe réduit . On utilise à cet effet l'acide ascorbique à chaud .

Pour éviter une réduction des anions molybdiques non combinés (qui ne manquerait pas d'être importante , vu le pH du milieu réactionnel) , on opère en présence d'anions oxaliques . Ceux ci complexent les anions molybdiques libres

Par ailleurs ils permettent de masquer l'interférence positive très marquée que développent les anions orthophosphoriques .

Mode opératoire - Méthode Automatique

A) Réactifs

1) Tampon :

Dans un becher de 2000 on introduit:

100 g d'acide borique (Merck) (100 g d'acide borique)

- 80 g d'acide borique

Diluer dans 1 600 ml d'eau distillée chaude

Laisser refroidir lentement

Après retour à la température ambiante porter sous pHmètre préalablement étalonné à pH 4,0

Ajouter goutte à goutte de l'acide acétique pur jusqu'à obtension de pH 3,5

Ajuster à 2 000 à l'aide d'eau distillée : revérifier le pH après ajustage

Conserver en flacon de polyéthylène

2) Solution de Masquage (triéthanolamine)

Dans un becher pvc de 2 000 introduire :

- 800 ml de triéthanolamine (impérativement produit pour analyse Merck)

- 1 200 ml d'acide acétique pur en agitant énergiquement .

5) Solution réductrice

Dans un becher de 1 000 introduire

-10,0 g d'acide ascorbique (pr anal. Merck)

-40,0 g d'acide oxalique (pr anal. Merck)

Dissoudre dans 750 ml d'éthanol absolu (ou alcool éthylique local redistillé)

Ajuster à 1 000 à l'aide d'eau distillée

6) Solution de rinçage : solution $\left\{ \begin{array}{l} 1,875 \text{ N en HCl} \\ 0,125 \text{ N en NaCl} \end{array} \right.$

Diluer 234,4 ml d'acide chlorhydrique 8N (pr anal. Merck) dans 500 ml d'eau distillée

Ajouter 7,3 g de NaCl (pr anal. Merck)

Après dissolution ajuster à 1 000 à l'aide d'eau distillée

Etalons

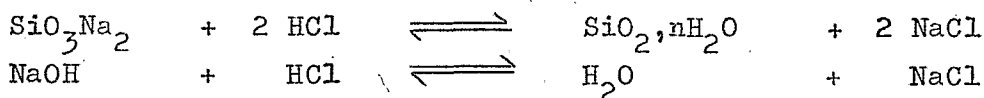
- Solution mère : On part de quartz pulvérisé lavé par HCl et calciné

On solubilise par fusion au carbonate de sodium

On se trouve donc en présence d'une solution légèrement alcaline titrant de l'ordre de 1 000 ug SiO_2 / ml

Un contrôle gravimétrique permet de déterminer le titre exact en SiO_2

Un dosage acidimétrique la teneur en Na , exprimé en équivalents NaOH ; à ce titre on se base sur le schéma réactionnel suivant :



Les étalons doivent être préparés en milieu 1,875 N en HCl et 0,125 N en NaCl

On calcule dans chaque cas la quantité d'HCl et de NaCl à ajouter

Pour chaque étalon on effectuera donc la succession d'opérations suivantes :

Dans une fiole jaugée de 500 on introduira

- y ml d'HCl 0,1N
- 187,5 ml d'HCl 5 N
- b g de NaCl cristallisé pour analyse
- x ml de solution mère de SiO₂

On ajuste alors rapidement à 500 ml à l'aide d'eau distillée et après homogénéisation on transvase rapidement en flacon plastique

NB : Il serait possible d'éviter la répétition de l'ensemble de ces opérations pour chaque étalon en préparant une fois pour toutes une solution intermédiaire à 1 000 ug SiO₂/ ml en milieu final 1,875 N HCl et 0,125 N NaCl

Ceci impliquerait que l'on puisse partir d'une solution mère de SiO₂ beaucoup plus concentrée . L'obtention d'une telle solution apparaît techniquement assez difficile (compte tenu du matériel en platine dont nous disposons)

Exemple :

En partant d'une solution mère { à 1 000 ug SiO₂/ ml
d'alcalinité équivalente 0,101 N

Pour préparer 500 ml d'étalon à 15 ug SiO₂/ ml on opérera comme suit:

Dans une fiole jaugée de 500 on introduit dans l'ordre

- 1) y = 1,01 . 7,5 = 7,57 ml d'HCl 0,1 N
- 2) 187,5 ml d'HCl 5 N
- 3) 3,652 - $\frac{29,22 \cdot 7,57}{5\ 000}$ = 3,608 g de NaCl
- 4) x = 7,5 ml de la solution mère de SiO₂

On agite énergiquement pour homogénéiser puis on ajuste à 500 ml à l'aide d'eau distillée et on transvase immédiatement en flacon de polyéthylène

Pour le dosage de la silice dans les extraits mixtes de la méthode de Segalen on met en oeuvre la gamme suivante :

1 ug SiO₂ / ml ; 2,5 - ; 5,0 - ; 7,5 - ; 10,0 - ; 12,5 - ; 15,0 - ; 17,5 - ; 20,0 - ; 22,5 - ; 25,0 - ; 30,0 - ; 35,0 - ; 40,0 - ; 45,0 - ; et 50 ug SiO₂/ ml

B) Réalisation du Manifold

Voir schéma en annexe

Remarques :

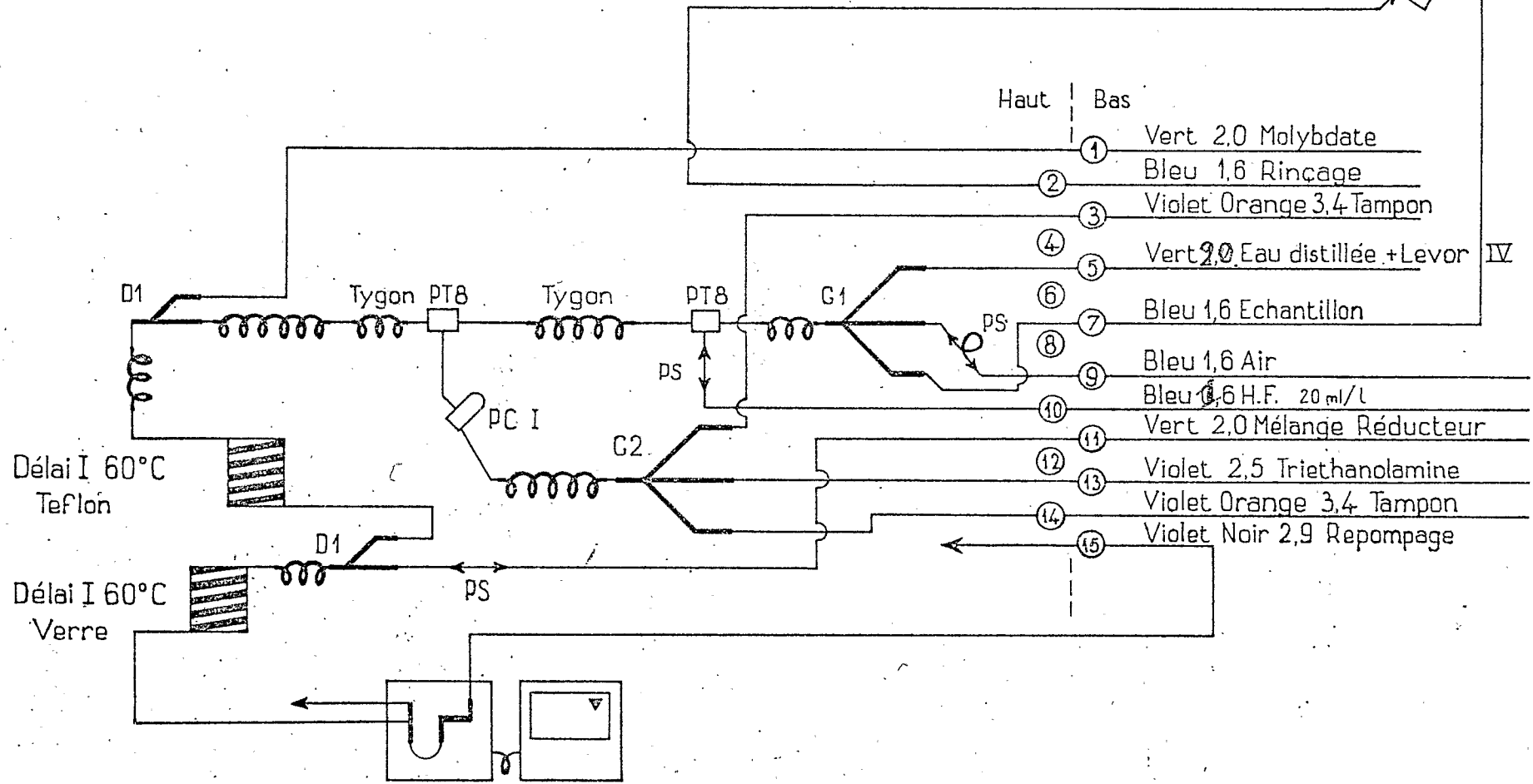
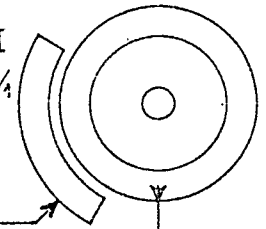
Pour obtenir un bullage satisfaisant l'addition d'un mouillant au flux réactionnel s'est avéré indispensable

En absence de mouillant on note en effet une fragmentation très marquée des bulles d'air de segmentation dans les éléments de circuit réalisés en tygon ou

SILICE

Manifold MB1

SAMPLER II
Rythme 30 1/4



Haut | Bas

- ① Vert 2,0 Molybdate
- ② Bleu 1,6 Rinçage
- ③ Violet Orange 3,4 Tampon
- ④ Vert 2,0 Eau distillée + Levor IV
- ⑤ Bleu 1,6 Echantillon
- ⑥ Bleu 1,6 Air
- ⑦ Bleu 1,6 H.F. 20 ml/l
- ⑧ Vert 2,0 Mélange Réducteur
- ⑨ Violet 2,5 Triethanolamine
- ⑩ Violet Orange 3,4 Tampon
- ⑪ Violet Noir 2,9 Repompage

Colorimètre Enregistreur
Cuve tubulaire 15 mm
Filtres 660 mμ

en téflon

Parmi les différents produits testés c'est le Levor IV qui s'est avéré le plus intéressant (le Brij 35 entraîne une floculation du silicomolybdate)

En utilisant des bobines de délai en verre nous avons pu constater que le flux réactionnel à l'entrée de la cuve colorimétrique présentait toujours une teinte bleue marquée (celle ci est d'autant plus prononcée que la température du délai est plus élevée) Nous avons pensé que ce phénomène devait être lié à une attaque du verre (surtout importante au niveau des modules de délai) par des traces de HF incomplètement complexées . En remplaçant les bobines standart en verre par des bobines de même longueur totale réalisées en téflon (tube de téflon de diamètre intérieur égal à 1,6 mm) cette coloration disparaît complètement (ce qui tend donc à confirmer notre interprétation

La mise en circuit des bobines en téflon nécessite l'addition de quantités assez importantes de Levor IV pour conserver des caractéristiques de bullage satisfaisantes tout au long du circuit .

Résultats

- Allure des tracés obtenus avec la gamme type

(voir fig. en annexe *fig 1*)

La loi de Beer est suivie de façon satisfaisante pour l'ensemble de la gamme

Problème des Interférences

A) Fer - Alumine

- Les cations Fe^{3+} et Al^{3+} sont susceptibles de former avec les anions molybdiques des heteropolymolybdates définis

Dans le cas du fer , lorsque sa teneur dans le milieu réactionnel dépasse une certaine valeur , le ferrimolybdate commence à précipiter (surtout à chaud)

- L'acide ascorbique est susceptible de réduire et de complexer le fer ferrique. Le cation Fe^{3+} développera donc un effet de compétition marqué vis à vis du réducteur .

- Aux pH mis en oeuvre l'hydroxyde d'Al peut commencer à précipiter

Les deux cations vont donc développer une interférence très marquée , qui , selon leur concentration dans le milieu réactionnel , pourra être tantôt positive tantôt négative suivant le mode d'intervention qui dominera relativement

L'influence de Fe^{3+} est toujours nettement plus marquée que celle d' Al^{3+}

- Les techniques de masquage n'apparaissent généralement que d'une efficacité limitée

Les composés ou radicaux susceptibles de complexer les cations Fe^{3+} et Al^{3+} sont peu nombreux

Le plus intéressant semble être la triéthanolamine , encore n'apparaît -elle vraiment efficace qu'en milieu alcalin .

Signalons que les anions fluorures également sont susceptibles de former avec ces deux cations des complexes relativement stables

Les concentrations en triéthanolamine à mettre en oeuvre sont extrêmement importantes (soit de l'ordre de 6 % v/v dans le milieu réactionnel final)
Il importe d'utiliser le produit Merck pour analyse sinon une précipitation peut intervenir surtout si le mélange triéthanolamine -tampon est opéré à froid .

Vu l'importance de ces interactions dans le contexte des dosages qui nous intéressent , nous avons effectué une étude expérimentale systématique afin de pouvoir définir de façon plus précise les limites de la présente méthode

Fig 1

0,0100

1,0 μg SiO_2

0,0250

2,5 μg SiO_2

0,0475

5,0 μg SiO_2

a) Etude de l'influence de Fe^{3+} seul

Elle a porté sur trois séries d'étalons à niveaux de fer croissants (ce dernier était introduit sous forme de chlorure ferrique)

Les solutions étaient toutes 1,875 N en HCl et 0,125 N en NaCl , ce qui reproduit fidèlement les caractéristiques des extraits mixtes obtenus dans le cadre de la méthode de fractionnement de Segalen

Les trois niveaux de silice mis en oeuvre se situaient respectivement à :
5 ug SiO_2 /ml , 30 ug SiO_2 /ml et 50 ug SiO_2 /ml

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant

Teneurs en ug/ml		D _{opt} lues	Teneurs apparentes SiO_2		Ecart		% d'erreur
SiO_2	Fe_2O_3		en ug/ml	en % sol	en ug/ml	en % sol	
5	0	0,0500	5	0,200	0	0,00	0
5	1	0,0500	5	0,200	0	0,00	0
5	5	0,0500	5	0,200	0	0,00	0
5	10	0,0500	5	0,200	0	0,00	0
5	20	0,0480	4,9	0,196	- 0,1	- 0,004	- 2
5	30	0,0480	4,9	0,196	- 0,1	- 0,004	- 2
5	50	0,0475	4,8	0,192	- 0,2	- 0,008	- 4
5	75	0,0475	4,8	0,192	- 0,2	- 0,008	- 4
5	100	0,0475	4,8	0,192	- 0,2	- 0,008	- 4
5	200	0,0475	4,8	0,192	- 0,2	- 0,008	- 4
5	300	0,0460	4,7	0,188	- 0,3	- 0,012	- 6
5	400	0,0475	4,8	0,192	- 0,2	- 0,008	- 4
5	500	0,0500	5,0	0,200	0	0,00	0
30	0	0,3000	30,0	1,200	0	0,00	0
30	10	0,3000	30,0	1,200	0	0,00	0
30	20	0,2950	29,5	1,180	- 0,50	- 0,02	- 1,6
30	30	0,2925	29,25	1,170	- 0,75	- 0,03	- 2,5
30	50	0,2875	28,75	1,150	- 1,25	- 0,05	- 4,1
30	70	0,2850	28,50	1,140	- 1,50	- 0,06	- 4,9
30	100	0,2800	28,00	1,120	- 2,00	- 0,08	- 6,6
30	200	0,2750	27,50	1,000	- 3,50	- 0,10	- 8,2
30	300	0,2800	28,00	1,120	- 2,00	- 0,08	- 6,6
30	400	0,2825	28,25	1,130	- 1,75	- 0,07	- 5,8
30	500	0,2875	28,75	1,150	- 1,25	- 0,05	- 4,1
30	600	0,2900	29,00	1,160	- 1,00	- 0,04	- 3,3
50	0	0,5025	50,25	2,01	+ 0,25	+ 0,01	+ 0,5
50	20	0,4800	48,00	1,92	- 2,00	- 0,08	- 4,0
50	50	0,4650	46,50	1,86	- 3,50	- 0,14	- 7,0
50	70	0,4575	45,75	1,83	- 4,25	- 0,17	- 8,5
50	100	0,4500	45,00	1,80	- 5,00	- 0,20	- 10,0
50	200	0,4350	43,50	1,74	- 6,50	- 0,26	- 13,0
50	300	0,4325	43,25	1,73	- 6,73	- 0,27	- 13,5
50	400	0,4550	45,50	1,82	- 4,50	- 0,18	- 9,0
50	500	0,4600	46,00	1,84	- 4,00	- 0,16	- 8,0

b) Influence de Al^{3+} seul

Le protocole mis en oeuvre était identique à celui employé dans le cas précédent

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant

Teneurs en ug/ml		D_{opt} lues	Teneurs apparentes SiO_2		Ecart		% d'erreur
SiO_2	Al_2O_3		en ug/ml	en % sol	en ug/ml	en % sol	
5	0	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	1	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	5	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	10	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	20	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	30	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	50	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	75	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	100	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	200	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	300	0,0512	5,12	0,209	+ 0,12	+ 0,09	+ 2,5
5	400	0,0512	5,12	0,209	+ 0,12	+ 0,09	+ 2,5
5	500	0,0525	5,25	0,210	+ 0,50	+ 0,10	+ 5,0
30	0	0,3000	30,00	1,200	0	0	0
30	10	0,3050	30,50	1,220	+ 0,50	+ 0,020	+ 1,6
30	20	0,3050	30,50	1,220	+ 0,50	+ 0,020	+ 1,6
30	30	0,3050	30,50	1,220	+ 0,50	+ 0,020	+ 1,6
30	50	0,3050	30,50	1,220	+ 0,50	+ 0,020	+ 1,6
30	70	0,3025	30,35	1,210	+ 0,25	+ 0,010	+ 0,8
30	100	0,3000	30,00	1,200	0	0	0
30	200	0,3050	30,50	1,220	+ 0,50	+ 0,020	+ 1,6
30	300	0,3075	30,75	1,230	+ 0,75	+ 0,030	+ 2,5
30	400	0,3075	30,75	1,230	+ 0,75	+ 0,030	+ 2,5
30	500	0,3075	30,75	1,230	+ 0,75	+ 0,030	+ 2,5
50	0	0,5000	50,00	2,000	0	0	0
50	20	0,5000	50,00	2,000	0	0	0
50	50	0,5000	50,00	2,000	0	0	0
50	70	0,5000	50,00	2,000	0	0	0
50	100	0,5000	50,00	2,000	0	0	0
50	200	0,5000	50,00	2,000	0	0	0
50	300	0,5000	50,00	2,000	0	0	0
50	400	0,5025	50,25	2,010	+ 0,25	+ 0,010	+ 1
50	500	0,5025	50,25	2,010	+ 0,25	+ 0,010	+ 1

c) Influence de Fe^{3+} et Al^{3+} associés

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant

Teneurs en ug/ml			D _{opt} lues	Teneurs apparentes SiO ₂		Ecart		% d'erreur
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		en ug/ml	en % sol	en ug/ml	en % sol	
5	0	0	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	10	10	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	50	50	0,0475	4,75	0,192	- 0,25	- 0,08	- 4
5	100	100	0,0475	4,75	0,192	- 0,25	- 0,08	- 4
5	200	200	0,0475	4,75	0,192	- 0,25	- 0,08	- 4
5	250	250	0,0475	4,75	0,192	- 0,25	- 0,08	- 4
5	300	300	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
5	480	300	0,0500	5,00	0,200	0	0	0
50	0	0	0,5000	50,00	2,000	0	0	0
50	20	20	0,4725	47,25	1,89	- 2,75	- 0,11	- 5,5
50	50	50	0,4575	45,75	1,83	- 4,25	- 0,17	- 8,5
50	70	70	0,4475	44,75	1,79	- 5,25	- 0,21	- 10,5
50	100	100	0,4375	43,75	1,75	- 6,25	- 0,25	- 12,5
50	200	200	0,4200	42,00	1,68	- 8,00	- 0,32	- 16,0
50	300	200	0,4175	41,75	1,67	- 8,25	- 0,33	- 16,5
50	300	300	0,4450	44,50	1,78	- 5,50	- 0,22	- 11
50	400	300	0,4500	45,00	1,80	- 5,00	- 0,20	- 10

NB : Dans la première colonne sont indiquées les teneurs en différents éléments réalisées dans les séries d'étalons complexes.

Dans la colonne : " Teneurs apparentes " , sont consignées les concentrations équivalentes en SiO₂ (exprimées d'une part en ug SiO₂/ml dans l'extrait d'autre part en % SiO₂ rapportés au sol entier) telles qu'elles peuvent être déterminées après dépouillement des enregistrements et lecture sur la courbe d'étalonnage.

Les % d'erreur sont définis en se référant à la concentration SiO₂ mise en oeuvre dans la série d'étalons mixtes et qui est considérée comme représentant la valeur exacte .

- Aucune étude statistique d'ensemble des résultats n'ayant été effectuée , il n'est pas possible de définir exactement le seuil à partir duquel les écarts notés dans les différents cas peuvent être considérés comme systématiques .

Le véritable intérêt des données consignées dans les deux dernières colonnes des tableaux précédents résidera moins dans leurs valeurs absolues que dans leur caractère indicatif .

On peut en déduire , sans ambiguïté , les conclusions suivantes :

- L'influence de Fe³⁺ est beaucoup plus marquée que celle d'Al³⁺
- Dans la limite des concentrations mises en jeu lors de ces essais , on peut même admettre que ce dernier pratiquement ne gêne pas .
- L'interférence du fer ferrique est d'autant plus marquée , relativement , que la teneur en silice dans le milieu est plus forte

Pratiquement on peut considérer que , dans le contexte du protocole et du

manifold proposés , elle reste efficacement masquée tant que la teneur en SiO_2 des extraits ne dépasse pas 20 à 25 ug /ml

Compte tenu de ces constatations il semble par ailleurs illusoire de rechercher une solution en établissant des courbes ou abaquages d'interférence . On aboutirait à des ensembles trop complexes

- Appliquée aux extraits obtenus dans le cadre de la méthode de fractionnement de Segalen la présente méthode apparaît valable dans la mesure où la teneur en silice des extraits reste faible : en gros inférieure à 20 à 25 ugSiO_2/ml , soit inférieure à 1 % sol

Aux teneurs supérieures les risques d'erreur deviennent , à notre avis du moins , trop importants .

B) Phosphore

Le pH relativement élevé du milieu réactionnel (3,1 à 3,2) réalise des conditions peu favorables à la formation du phosphomolybdate

L'apport d'anions oxaliques à pour effet de dissocier la plus grande partie des anions phosphomolybdiques qui ont pu apparaître avant qu'ils ne soient