

DOSAGE DE LA SILICE " METHODE AU JAUNE "

Considérations générales

Les méthodes faisant intervenir le complexe coeruleomolybdique s'avérant particulièrement sensibles à l'interférence du fer ferrique , surtout aux teneurs en silice élevées , la mise au point d'une technique plus simple (permettant en particulier d'éviter la réduction) pour doser cet élément en fortes concentration dans des extraits alcalins , où donc l'interférence du fer n'est plus à craindre , s'est avéré intéressante .

Le complexe silico-12-molybdique est développé en milieu tampon acide monochloracétique-monochloracétate de Na à un pH final se situant entre 3,35 et 3,40

Compte tenu du pH et surtout de la nature du tampon c'est l'isomère α qui doit apparaitre pratiquement seul (Il a pu être vérifié en effet que l'anion monochloracétique favorisait la formation du terme α)

L'heteropolymolybdate est formé ici à froid . Des essais préliminaires ont en effet permis de constater qu'à teneur en silice donnée , la densité optique restait pratiquement la même qu'on opère à froid ou à chaud (températures successivement testées : 60 , 80 et 95 °C)

La formation du complexe dans ces conditions est très rapide . Pratiquement 5 minutes après addition du réactif molybdique la densité optique atteint un maximum pour se maintenir ensuite constante

Les lectures peuvent être effectuées entre 380 et 420 m μ . La densité optique à teneur en silice donnée, augmente très rapidement lorsque la longueur d'onde diminue . On dispose ainsi d'un moyen relativement simple pour agir sur la sensibilité de la méthode

Les anions molybdiques non combinés absorbent notablement lorsque la longueur d'onde devient inférieure à 400 m μ . Il n'est plus possible d'utiliser le colorimètre classique à filtres interférentiels en dessous de cette valeur . Les spectrophotomètres seuls permettent d'obtenir des bandes passantes suffisamment étroites , ce qui est indispensable lorsqu'on opérera par exemple à 390 m μ

L'addition d'anions oxaliques ou tartriques au milieu réactionnel permet de complexer les anions molybdiques libres et donc de diminuer notablement la composante de densité optique due aux espèces isopolymolybdiques en excès . Ces anions accélérant la dissociation du silicomolybdate , il importera que la lecture intervienne dans un délai suffisamment bref suivant leur introduction. Ils permettront en même temps de masquer l'interférence due aux anions orthophosphoriques qui apparait particulièrement marquée ici .

Dans la mesure où cette méthode devra être appliquée à des extraits riches en Al un stade préliminaire de dépolymérisation sera indispensable

Là encore on fera intervenir l'acide fluorhydrique à froid . Les anions F^- présentent par ailleurs l'avantage de complexer partiellement Al^{3+} .

Domaines d'application

- Dosage de " SiO_2 total " dans les extraits (alcalins ou acidifiés) obtenus après fusion alcaline
- Dosage de SiO_2 dans les extraits obtenus dans le cadre de techniques de fractionnement : méthode de Hashimoto et Jackson , méthode Segalen par exemple

Si on l'utilise dans le contexte de la méthode de Segalen , elle ne peut intervenir que pour le dosage de SiO_2 dans les extraits alcalins

La plus grande partie de la silice extraite au cours d'un cycle apparaît généralement dans l'extrait alcalin, où l'influence de Fe^{3+} ne sera donc pas à craindre. L'extrait acide correspondant sera évidemment toujours moins riche en silice que l'extrait mixte . Or on sait que l'interférence des cation ferriques apparaît d'autant plus marquée que la teneur en silice sera plus forte . En traitant séparément extrait alcalin (par la présente méthode) et extrait acide (par la méthode au bleu) on disposera donc d'une possibilité permettant d'échapper aux erreurs résultant de l'interférence des Fe^{3+} dans les sols riches à la fois en silice et sesquihydroxydes amorphes . Le nombre de traitements se trouvera certes doublé mais, dans ce cas particulier , cette façon de procéder nous paraît justifiée vu le gain de précision qui en résulte .

Mode Opératoire - Méthode Automatique

Réactifs

1) Solution Fluorhydrique 1 %

Diluer 10 ml d'acide fluorhydrique 40 % (pr. anal. Merck) dans 990 ml d'eau distillée

2) Solution borique saturée (complexation des F^- en excès)

Dissoudre 50 g d'acide borique (pr. anal. Merck) dans 900 ml d'eau distillée chaude

Refroidir progressivement (un refroidissement brutal peut entraîner une recristallisation)

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

3) Tampon chloracétique

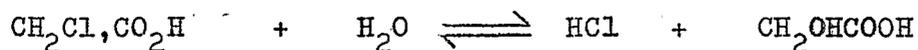
Dissoudre 94,5 g d'acide monochloracétique (pr. anal. Merck) dans environ 600 ml d'eau distillée

Porter sous pHmètre préalablement étalonné à 4,0 . Ajouter goutte à goutte de la NaOH 7N jusqu'à pH final de 3,5 . Achever l'ajustage exact après retour complet à la température normale

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

Conserver en flacon de verre coloré et au frais

Le réactif doit être renouvelé avant chaque série de dosages . En effet en solution aqueuse l'acide monochloracétique se décompose avec formation d'HCl et d'acide glycolique



4) Solution molybdique

Dissoudre 25,0 g d'heptamolybdate d'ammonium (pr. anal. Merck) dans 800 ml d'eau distillée

Ajuster à 1 000 à l'aide d'eau distillée après dissolution complète

Conserver en flacon de polyéthylène à l'abri de la lumière .

NB : On a intérêt à préparer cette solution environ 24 heures avant son utilisation . En effet les anions polymolybdiques évoluent en solution aqueuse au cours des 12 premières heures (modification du degré de polymérisation notamment) ce qui peut se traduire par une légère modification de la densité optique de la solution de base (dérive de la ligne de base)

5) Solution tartrique 0,75 M

Dissoudre 112,5 g d'acide tartrique (pr. anal. Merck) dans 800 ml d'eau distillée

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

6) Eau distillée + Levor IV

Diluer 2 ml de Levor IV dans 1 000 ml d'eau distillée

7) Solution de Rinçage

Pour extraits de la méthode de Segalen : solution sulfurique diluée de pH 1,8

Diluer 20 ml d' H_2SO_4 N à 1 000 à l'aide d'eau distillée .

Constitution de la Gamme

Les extraits alcalins de la méthode de Segalen doivent subir un traitement préliminaire . Ils sont en effet souvent fortement chargés en composés organiques (les premiers surtout) Une partie de ces derniers floccule lors de l'acidification . Pour éviter que cette floculation n'intervienne dans le circuit ,on réalisera l'acidification au moment même de l'extraction :

Les 50 ml de surnageant obtenus après traitement sodique chaud sont directement recueillis dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 10 ml d' H_2SO_4 3N

On complète ensuite à 100 à l'aide d'eau distillée

Le pH de la solution finale ainsi obtenue se situe autour de 1,8

Les composés organiques flocculés se déposent lors du stockage et SiO_2 est dosé dans le surnageant

NB: La silice finissant par se polymériser de façon appréciable dans les extraits au cours du stockage , il ne saurait être question d'envisager une séparation directe des grosses molécules organiques dans l'extrait alcalin par dialyse, opération qui aurait pu se faire automatiquement sur le manifold même en intégrant le dialyseur .

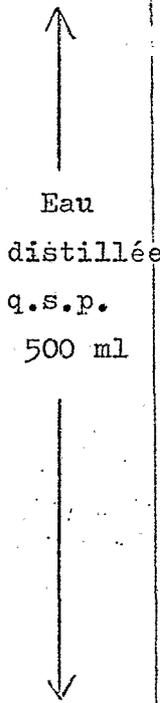
La gamme doit être préparée dans un milieu identique à celui des extraits c.a.d. que son pH final devra se situer autour de 1,8

On déterminera donc chaque fois la quantité d' H_2SO_4 à mettre en oeuvre, compte tenu du pH de la solution mère de silice

Exemple :

Si on part d'une solution mère à 1 000 μg SiO_2 /ml de pH 11,2 de normalité NaOH équivalente 0,101 N (valeur déterminée par acidimétrie classique) la succession d'opérations à mettre en oeuvre est résumée dans le tableau suivant .

Opérer dans l'ordre indiqué de gauche à droite

Teneur SiO_2 en $\mu g/ml$	Volume H_2SO_4 N/10 en ml	Volume H_2SO_4 N en ml	Eau Distillée en ml	Volume solut. mère de SiO_2 à 1 000 $\mu g/ml$	
2,5	1,26	10	350	1,25	
5,0	2,52	10	350	2,50	
10,0	5,05	10	350	5,00	
15,0	7,57	10	350	7,50	
20,0	10,10	10	350	10,00	
25,0	12,62	10	350	12,50	
30,0	15,15	10	350	15,00	
40,0	20,20	10	350	20,00	
50,0		12,52	350	25,00	
60,0		13,03	350	30,00	
70,0		13,53	350	35,00	
80,0		14,04	350	40,00	
90,0		14,54	350	45,00	
100,0		15,05	350	50,00	

Réalisation du Manifold

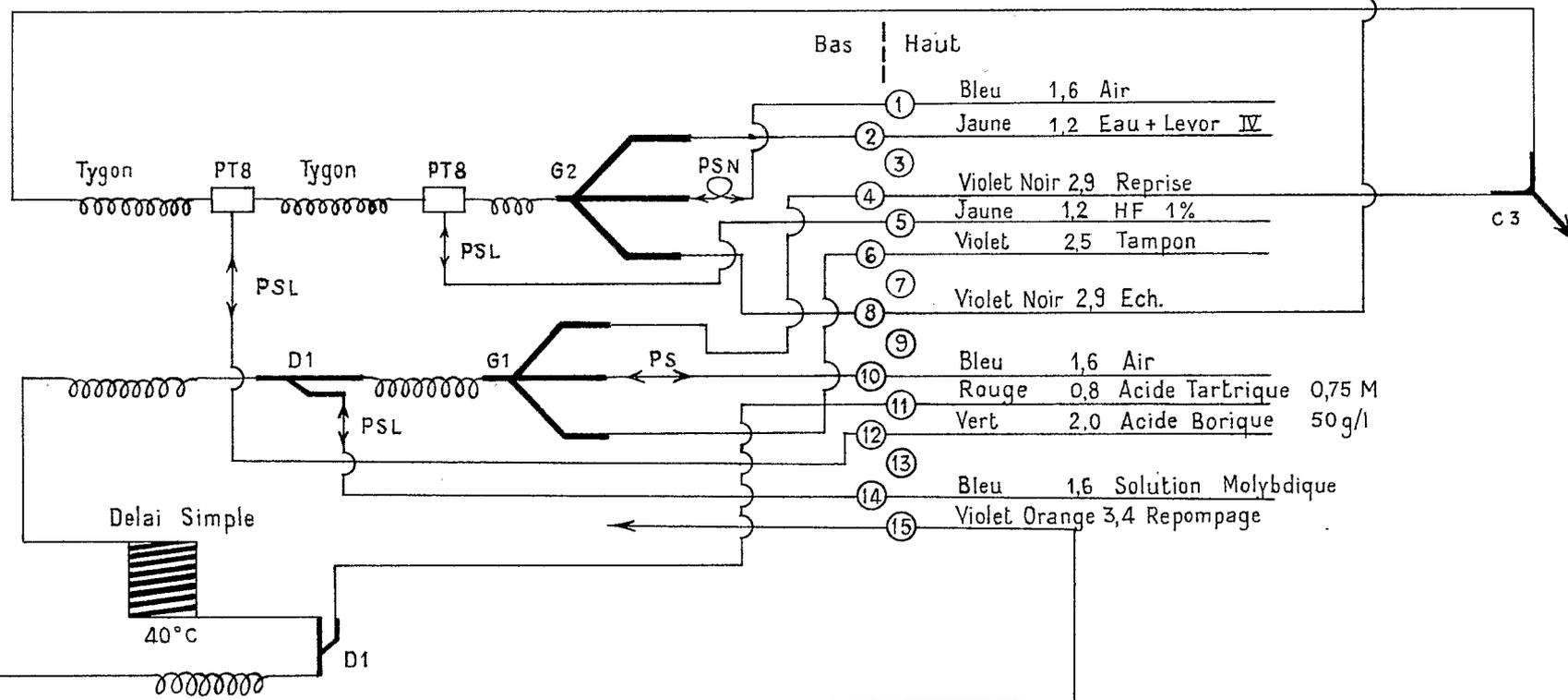
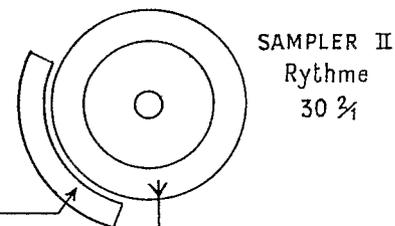
Voir schéma en annexe :

Remarques:

- La dépolymérisation et la complexation consécutive des F^- en excès sont effectués dans deux bobines de mélange double en tygon obtenues par enroulement de tube de liaison standart sur des bobines de mélange double classiques servant de guide et de support .
- La solution fluorhydrique et la solution borique saturée sont injectées par l'intermédiaire de deux jonctions en pvc du type PT 8
- En absence de mouillant dans le milieu réactionnel on note une fragmentation importante des bulles d'air de segmentation dans les éléments de circuit en tygon (phénomène lié aux caractéristiques interfaciales défavorables du matériau utilisé) Par ailleurs du fait de l'effet conjugué de l'élasticité des parois et de la

SILICE Manifold MJ2

20 ml H_2SO_4 N/1000
 Solution de ringage
 Alimentation gravimétrique



- | | Bas | Haut |
|----|-------------------|------------------------|
| 1 | Bleu 1,6 | Air |
| 2 | Jaune 1,2 | Eau + Levor IV |
| 3 | | |
| 4 | Violet Noir 2,9 | Reprise |
| 5 | Jaune 1,2 | HF 1% |
| 6 | Violet 2,5 | Tampon |
| 7 | | |
| 8 | Violet Noir 2,9 | Ech. |
| 9 | | |
| 10 | Bleu 1,6 | Air |
| 11 | Rouge 0,8 | Acide Tartrique 0,75 M |
| 12 | Vert 2,0 | Acide Borique 50g/l |
| 13 | | |
| 14 | Bleu 1,6 | Solution Molybdique |
| 15 | Violet Orange 3,4 | Repompage |

Bobines de Melange
 Doubles position
 Verticale

Colorimètre Enregistreur
 Filtres 400 mμ
 Cuve tub. 15 mm

mauvaise mouillabilité du tygon , le flux réactionnel progresse par à coups .

L'adjonction d'un mouillant s'avère donc indispensable . Divers produits ont été testés à ce titre :

- Le Brij 35 ne convient pas . Il provoque une floculation du silicomolybdate
- Le Teepol est peu intéressant car il perturbe le bullage dans le circuit en verre . On note en particulier un glissement des bulles d'air de segmentation dans la bobine de délai ce qui entraîne une augmentation appréciable du bruit de fond . Par contre il ne se produit aucune floculation dans ce cas
- Le Levor IV a permis de résoudre ces difficultés . Il importe cependant de signaler qu'il doit se développer une interaction entre ce mouillant et le tampon chloracétique . Celle ci se traduit notamment par la formation de micro-bulles qui sont entraînées dans la cuve et viennent perturber les tracés . Pour éviter cet inconvénient on se trouve contraint de limiter l'apport de Levor ainsi que la concentration de l'acide monochloracétique . Dans le contexte du manifold retenu cette dernière ne doit dépasser la valeur de M dans le tampon

Le tube jaune en position (2) sur le manifold permet d'injecter soit de l'eau distillée soit des solutions algines ou acides selon la composition initiale des extraits . On peut ainsi amener le pH du flux réactionnel à une valeur pas trop éloignée de 3,4 avant addition du tampon . Ce prétraitement est rendu nécessaire du fait de l'efficacité très limitée du tampon chloracétique (surtout que la concentration de celui ci ne peut être augmentée au delà d'une certaine valeur assez faible d'ailleurs , en présence de Levor

Les possibilités de ce manifold s'en trouvent par voie de conséquence appréciablement accrues

Le schéma retenu fait intervenir un étage de dilution . Il ne nous a pas été possible en effet de trouver un schéma direct viable . Des essais ont été tentés dans ce sens mais les tracés obtenus étaient toujours irréguliers . Il semble que les anomalies observées doivent être attribuées en partie à des insuffisances de mélange et d'homogénéisation des différents réactifs

Malheureusement l'inconvénient des étages de dilution est qu'ils entraînent un certain évasement des sommets de pics du à l'entrée en jeu de la diffusion dans le tube de reprise avant la resegmentation

Choix du rythme de passage

- Le rythme 30 Ech. / h n'est possible qu'à condition d'utiliser une came 30:2/1 Avec la came 30:1/1 les sommets de pic s'éloignent par trop du pallier réactionnel dans le cas des fortes concentrations .

Malheureusement le temps de rinçage qu'assure la came 30:1/1 apparait un peu insuffisant et lorsqu'un échantillon à faible concentration suit un homologue à concentration élevée , le pic correspondant risque d'être mal défini .

Pour plus de précision il y aurait intérêt à utiliser la came 20:1/1

Dans le cadre du dosage de la silice dans les extraits alcalins de la méthode de Segalen nous pouvons prévoir le sens général de la variation de concentration des échantillons successifs . Il est possible dans ces conditions en chargeant le plateau de façon appropriée d'utiliser quand même la came 30:2/1 , d'où gain de temps notable .

Résultats

- Enregistrements obtenus

a) à 400 μ ; détecteur : colorimètre classique avec filtre 400 et cuve tubulaire de 15 mm

b) à 390 μ ; détecteur : spectrophotomètre Beckman DB-G (fente 0,75 mm) et cuve tubulaire de 15 mm

Voir figures en annexe

Dans les deux cas la loi de Beer est suivie de façon satisfaisante pour toute l'étendue de la gamme mise en oeuvre .

Interférences

1) Aluminium

- Les anions molybdiques sont susceptibles de former un complexe défini avec Al^{3+} . Ce cation sera donc susceptible de développer un effet de compétition marqué pour le réactif

Pour les extraits riches en aluminium on devrait augmenter la concentration molybdique du milieu réactionnel. On est cependant limité dans cette voie car au delà d'une certaine teneur des phénomènes de précipitation peuvent intervenir surtout si le pH est élevé . Ce risque est cependant moindre à froid qu'à chaud.

- Au pH mis en oeuvre dans cette méthode la précipitation de l'hydroxyde d'Al peut s'amorcer d'où risque d'une interférence de type physique

Afin de préciser de ce point de vue les limites de la méthode proposée , des essais systématiques mettant en jeu neuf niveaux croissants d'Al (apporté au départ sous forme d'aluminate) ont été effectués . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant : voir feuille en annexe

Aucune étude statistique des résultats n'ayant été effectuée il est difficile de préciser à partir de quelle valeur les différences relevées peuvent effectivement être considérées comme systématiques .

En tout état de cause elles sont faibles et on peut admettre que , pour la plupart des sols , les concentrations en Al qui apparaîtront dans les extraits alcalins (ajustés à 100 ml comme indiqué plus haut) ne seront pas gênantes . Une concentration en Al_2O_3 de l'ordre de 300 μ g/ml dans les extraits équivaut en effet à une teneur de 6 % dans le sol .

Le temps de réaction suivant l'injection de la solution tartrique doit rester suffisamment court (de l'ordre de 1 à 2 minutes) sinon la dissociation du silicomolybdate devient trop importante . A défaut d'une bobine de quart de délai qui aurait convenu ici , nous utilisons deux bobines de mélange doubles disposées verticalement .

Les essais effectués en mettant en oeuvre des niveaux croissants de P_2O_5 on permi de constater qu'aucune interférence notable n'était décelable jusqu'à des teneurs de l'ordre de 120 ug P_2O_5 /ml d'extrait , ce qui correspondrait à une concentration ramenée au sol de l'ordre de 2,4 % P_2O_5

Pratiquement , avec la plupart des sols , aucun effet gênant dû aux anions orthophosphoriques ne sera donc à craindre .

3) Composés organiques

Après traitement acide certains extraits peuvent encore contenir d'appréciables quantités de composés humiques acido-solubles qui leur confèrent une teinte jaune plus ou moins marquée .

En se basant sur les propriétés complexantes des tartrates et oxalates vis à vis des anions molybdiques et en tenant compte de certains aspects de la cinétique de formation et de dissociation des différents heteropolymolybdates , il est possible de dégager une variante méthodologique qui permette de déterminer la composante de densité optique correspondante

La formation du silicomolybdate étant un processus relativement peu rapide il est possible de l'inhiber complètement en injectant une solution tartrique ou oxalique dans le flux réactionnel avant ou au moment de l'apport du molybdate .

Dans le cas du présent manifold il suffira d'invertir les tubes (2) et (11) : Le tube jaune (2) sera plongé dans une solution d'acide tartrique 0,5M contenant 2 ml de Levor IV /l , le tube rouge (11) dans de l'eau distillée .

La composition finale du flux réactionnel à son arrivée dans la cuve du détecteur est ainsi rigoureusement la même qu'en position normale de dosage . Les densités optiques relevées dans ces conditions correspondront donc à la composante liée à la coloration propre des extraits .

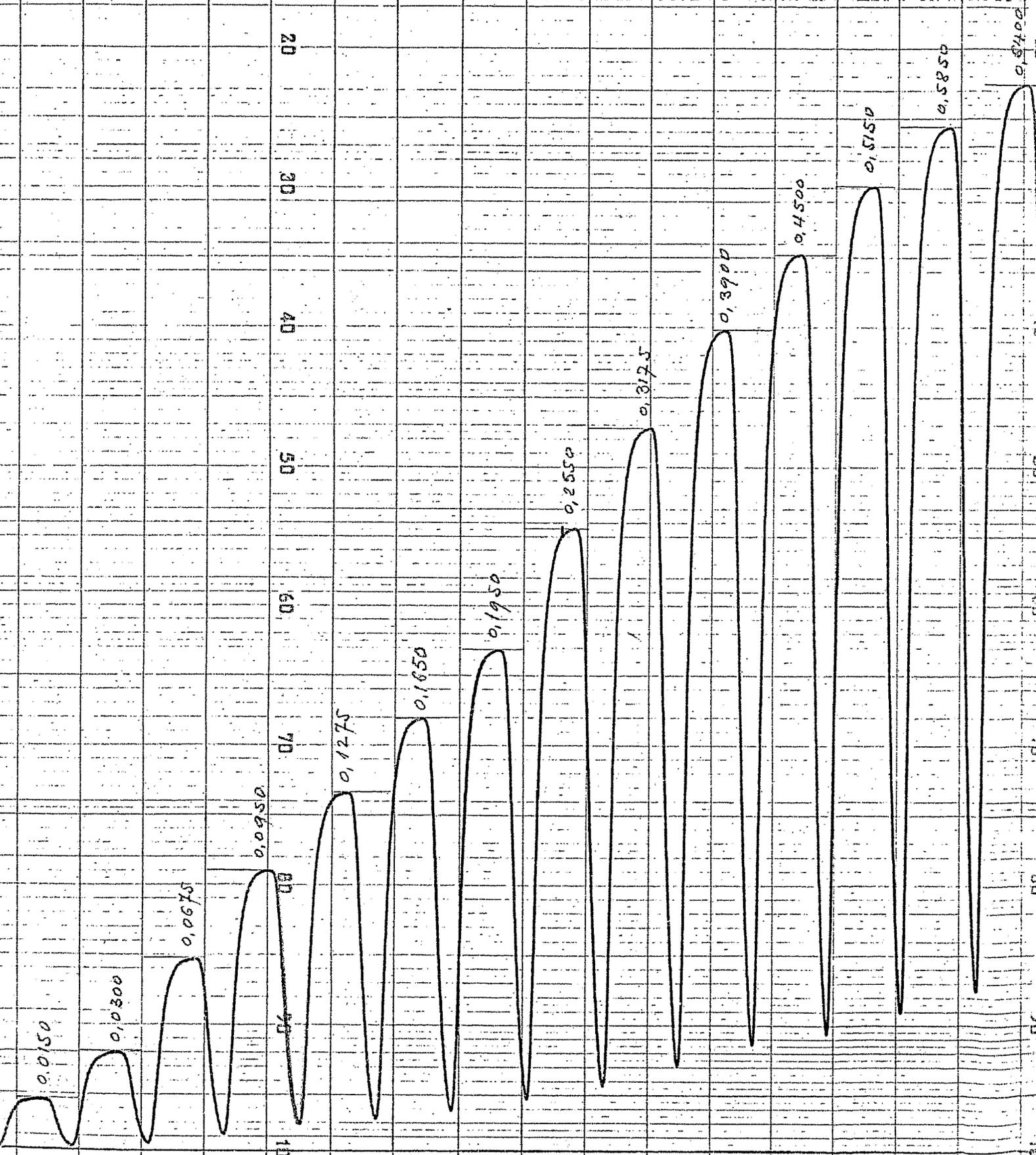
Evidemment cette technique oblige à repasser chaque solution à deux reprises Cependant tous les extraits consécutifs correspondant à un même échantillon ne nécessiteront pas ce double traitement . Il suffira de l'appliquer aux solutions présentant une coloration marquée , soit en fait , et dans le cas des sols riches en matière organique , à celles correspondant aux deux premiers cycles d'extraction (De toute façon lors du second passage on pourra mettre en oeuvre un rythme de passage plus rapide : 40 Ech/h ou même 50 Ech./h)

Toujours est -il que c'est là la seule méthode qui permette de tenir compte de ce type particulier d'interférence , qui peut parfois prendre une importance assez considérable

10/6172 Silice au jaune Spectro

Enregistrement 390 μ m

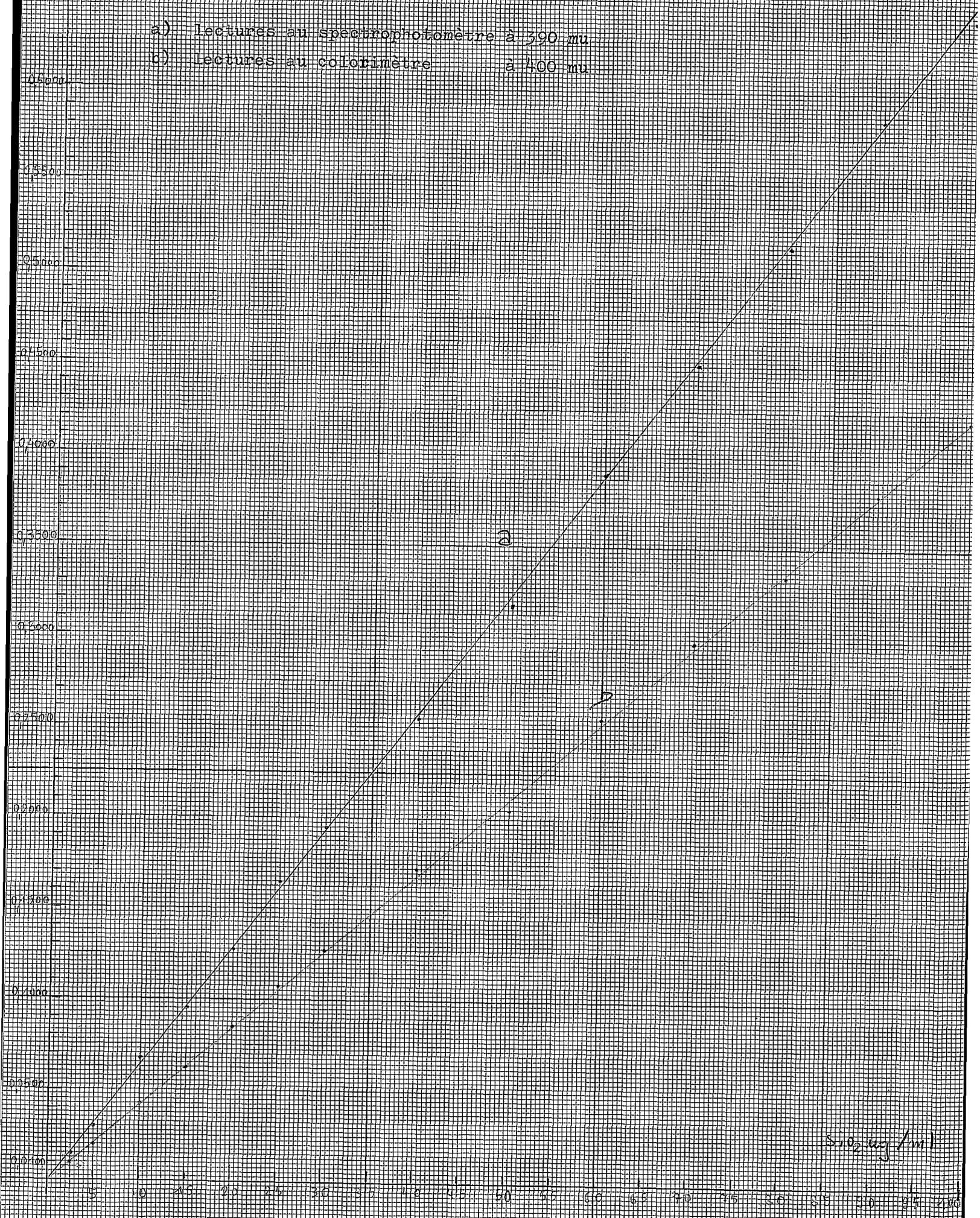
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100



Densités Optiques

COURBES D'ETALONNAGE

- a) Lectures au spectrophotomètre à 390 nm
- b) Lectures au colorimètre à 400 nm



Lectures à 400 m μ : colorimètre

Teneurs en ug/ml		D _{opt} lues	Teneurs équivalentes SiO ₂		Ecart		% d'erreur
SiO ₂	Al ₂ O ₃		en ug/ml	en % sol	en ug/ml	en % sol	
50	0	0,2150	50,0	1,00	0	0	0
50	30	0,2150	50,0	1,00	0	0	0
50	60	0,2150	50,0	1,00	0	0	0
50	120	0,2150	50,0	1,00	0	0	0
50	180	0,2175	50,5	1,01	+ 0,5	+ 0,01	+ 1
50	240	0,2175	50,5	1,01	+ 0,5	+ 0,01	+ 1
50	300	0,2200	51,0	1,02	+ 1,0	+ 0,02	+ 2
50	360	0,2200	51,0	1,02	+ 1,0	+ 0,02	+ 2
50	480	0,2200	51,0	1,02	+ 1,0	+ 0,02	+ 2
50	600	0,2225	51,5	1,03	+ 1,5	+ 0,03	+ 3

Lectures à 390 m μ : spectrophotomètre

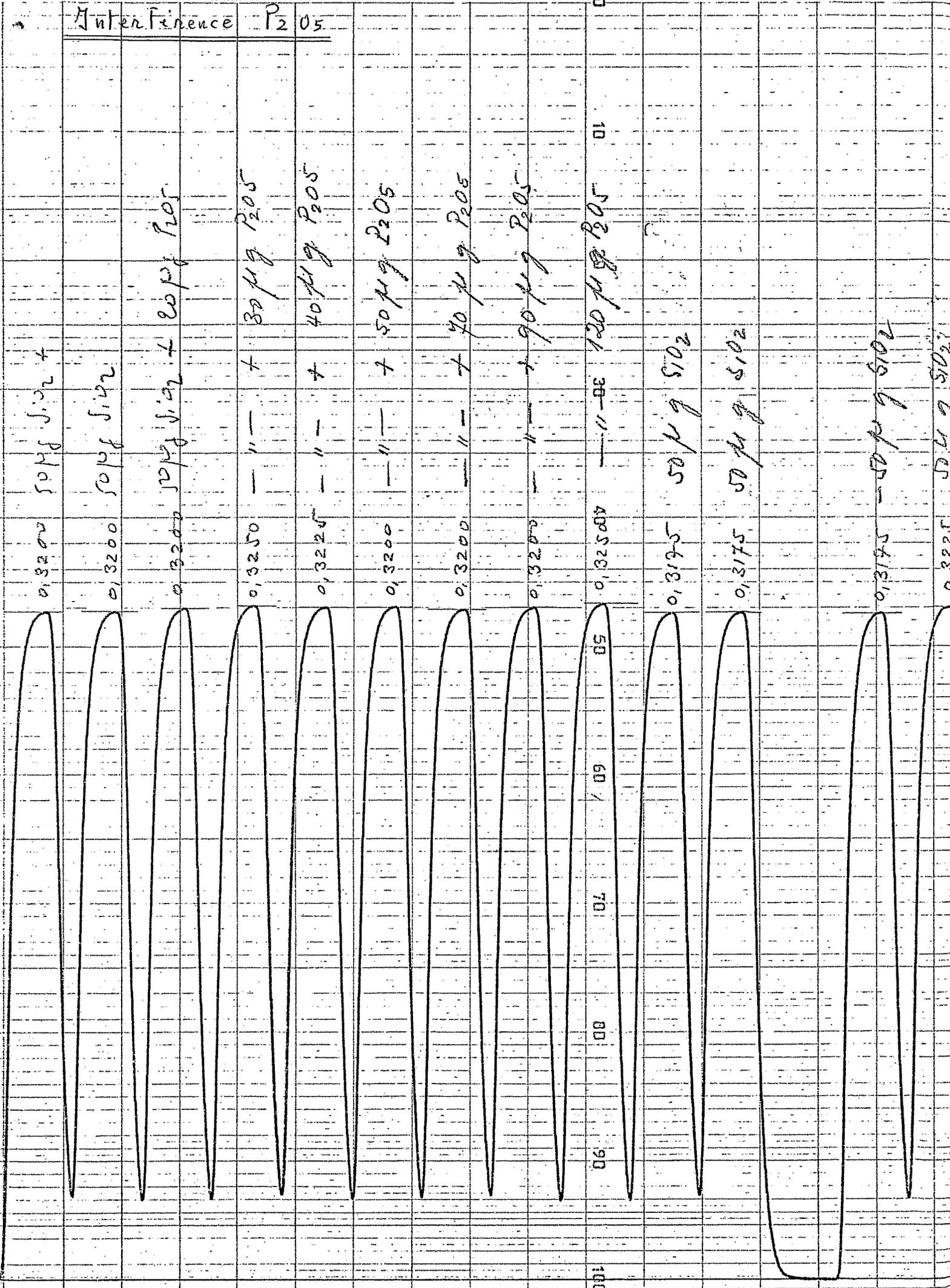
50	0	0,3225	50,0	1,00	0	0	0
50	30	0,3225	50,0	1,00	0	0	0
50	60	0,3225	50,0	1,00	0	0	0
50	120	0,3250	50,5	1,01	+ 0,5	+ 0,01	+ 1
50	180	0,3250	50,5	1,01	+ 0,5	+ 0,01	+ 1
50	240	0,3250	50,5	1,01	+ 0,5	+ 0,01	+ 1
50	300	0,3300	51,5	1,03	+ 1,5	+ 0,03	+ 3
50	360	0,3325	51,7	1,03	+ 1,7	+ 0,03	+ 3,5
50	400	0,3350	52,0	1,04	+ 2,0	+ 0,04	+ 4

2) Phosphore

L'injection d'acide tartrique dans le flux réactionnel avant passage au détecteur permet de bloquer efficacement l'interférence des anions orthophosphoriques qui autrement s'avère très marquée dans cette méthode

Les anions tartriques qui sont susceptibles de former un complexe défini avec les espèces molybdiques déplacent l'équilibre de dissociation des heteropolymolybdates. Leur utilisation comme agents de masquage des anions orthophosphoriques dans le dosage de SiO₂ repose sur le fait que la dissociation du phosphomolybdate est nettement plus rapide que celle du silicomolybdate

Compte tenu de ce mode d'action il importe que la lecture intervienne au bout d'un temps rigoureusement défini suivant leur introduction dans le milieu réactionnel, ce qui est parfaitement réalisé dans l'autoanalyseur.



Interference P₂O₅

0.3200 50 µg SiO₂ +

0.3200 50 µg SiO₂

0.3200 50 µg SiO₂ + 50 µg P₂O₅

0.3250 — " — + 30 µg P₂O₅

0.3225 — " — + 40 µg P₂O₅

0.3200 — " — + 50 µg P₂O₅

0.3200 — " — + 40 µg P₂O₅

0.3200 — " — + 90 µg P₂O₅

0.3200 — " — + 120 µg P₂O₅

0.3175 50 µg SiO₂

0.3175 50 µg SiO₂

0.3175 — 50 µg SiO₂

0.3225 50 µg SiO₂

50 60 70 80 90 100