

DOSAGE AUTOMATIQUE DE LA SILICE DANS LES EXTRAITS DE SOLS

Méthode "au jaune" en milieu chloracétique.

Compte rendu préliminaire.

MOTIVATION DU TRAVAIL

Les cations Fe^{3+} et Al^{3+} interfèrent notablement dans les méthodes utilisant le complexe silicomolybdique.

Le mécanisme de cette interférence peut revêtir plusieurs aspects.

- 1) Fe^{3+} et Al^{3+} sont susceptibles de former des complexes plus ou moins stables avec les anions polymolybdiques. Ils pourront donc développer par rapport aux anions monosiliciques un effet de compétition marqué vis à vis du réactif. Par ailleurs en leur présence la vitesse de formation du complexe silicomolybdique se trouve notablement diminuée.
- 2) Lorsque leur concentration dans le milieu réactionnel devient importante, il peut intervenir une précipitation de ferri ou d'alumino molybdate, ceci surtout à chaud.
- 3) Dans les méthodes faisant intervenir une réduction de l'hétéropolymolybdate le Fe^{3+} peut développer un effet de compétition marqué vis à vis du réducteur ce qui se traduit par une interférence négative très nette.

Dans les extraits obtenus au cours de la méthode de fractionnement proposée par M. SEGALIN les teneurs en Fe^{3+} et Al^{3+} sont le plus souvent fortement supérieures aux concentrations en SiO_2 , surtout dans les premiers termes de l'extraction, les phénomènes d'interférence mentionnés deviennent alors très marqués.

Dans sa méthode qui fait intervenir le complexe α formé à chaud et réduit par l'acide ascorbique, M. DABIN préconise le recours à un agent de masquage : la triéthanolamine.

Lors des mises au point effectuées dans le cadre de cette méthode nous avons pu constater :

- 1) Que dans les conditions opératoires proposées l'interférence due aux Al^{3+} était relativement peu marquée.

Ainsi pour une concentration en SiO_2 de l'ordre de 27 g/ml des teneurs en Al_2O_3 allant jusqu'à 50 $\mu g/ml$ n'entraînent aucune variation appréciable de la densité optique.

NB - L'effet de concentrations plus élevées en Al_2O_3 n'a pas été testé. Il importera de le faire dès que nous serons de nouveau en mesure de pouvoir utiliser l'appareil, car avec certains sols rencontrés ici (andosol en particulier) les teneurs en Al_2O_3 qu'on peut observer dans les premiers extraits sont largement supérieures à 50 $\mu g/ml$.

- 2) Que la triéthanolamine même à forte concentration dans le milieu final (57 ml de triéthanolamine pure par litre de milieu réactionnel) ne masque qu'incomplètement l'interférence due aux Fe^{3+} .

C'est ainsi qu'en effectuant une série de contrôles avec un manifold identique en tous points à celui proposé par M. DABIN et avec les mêmes réactifs, en opérant respectivement en présence, puis en absence de triéthanolamine, nous avons obtenu les résultats suivants =

a- en présence de triéthanolamine :

1. Echantillon contenant 27,5 $\mu g/SiO_2/ml$ sans Fe^{3+} ni Al^{3+}
Dopt relevée : (moyenne de 5 répétitions) 0,3325.
2. Echantillon contenant 27,5 $\mu g SiO_2/ml$ et 10 $\mu g Fe_2O_3/ml$
Dopt relevée (moyenne de 5 répétitions) 0,3109.
3. Echantillon contenant 27,5 $\mu g SiO_2/ml$ et 42,5 $\mu g Fe_2O_3/ml$
Dopt relevée (moyenne de 5 répétitions) 0,3050.

4. Echantillon contenant $27,5 \mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$ et $50 \mu\text{g Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$
 Dopt relevée (moyenne de 5 répétitions) 0,3050.

En présence de triéthanolamine nous notons une très forte augmentation du bruit de fond sur la ligne de base.

b- en absence de triéthanolamine

1. Echantillon contenant $27,5 \mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$ sans Fe^{3+} ni Al^{3+}
 Dopt relevée 0,3325.
2. Echantillon contenant $27,5 \mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$ et $10 \mu\text{g Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$
 Dopt relevée 0,3250.
3. Echantillon contenant $27,5 \mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$ et $42,5 \mu\text{g Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$
 Dopt relevée 0,3100
4. Echantillon contenant $27,5 \mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$ et $50 \mu\text{g Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$
 Dopt relevée 0,3050

Nous avons pu observer par ailleurs que pour une concentration en Fe^{3+} donnée la variation relative à la Dopt était d'autant plus marquée que la teneur en SiO_2 était plus forte. Un tel phénomène pourrait s'expliquer, entre autres, dans le contexte d'un effet de compétition pour le réducteur.

Nous avons envisagé en conséquence la possibilité de doser séparément SiO_2 dans les extraits acides et les extraits alcalins plutôt que d'effectuer un dosage unique sur les extraits mixtes.

Le dosage dans les extraits acides ferait appel à la méthode "au bleu" préconisé par M. DABIN. Les teneurs en SiO_2 étant généralement plus faibles dans ces extraits que dans leurs homologues alcalins, l'interférence du fer risque d'y être relativement plus facile à masquer, en vertu de l'observation rapportée précédemment.

En ce qui concerne les extraits alcalins nous avons préféré recourir à une technique sans réduction plus simple à mettre en oeuvre et susceptible par ailleurs de s'appliquer à une gamme très large de concentrations par le jeu d'une simple modification de la longueur d'onde de dosage.

Ainsi le même manifold pourrait être utilisé pour la détermination de la silice totale dans les extraits obtenus par fusion alcaline ou attaque fluorhydrique.

Remarques générales concernant le protocole analytique.

Nous nous sommes inspiré d'une méthode proposée par Ringbom, Ahlers et Siitonen dans laquelle l'isomère α est développé en milieu tampon monochloracétique.

Cette méthode implique une phase de chauffage d'au moins 1 heure (bain marie bouillant) après addition du réactif molybdique. On admet en général que la formation de l'isomère α n'est rapide qu'à chaud. En fait les données varient notablement selon les auteurs. Jouent un rôle déterminant, le pH du milieu réactionnel (la phase de chauffage doit être d'autant plus longue que ce dernier est plus bas) et la nature du tampon utilisé.

En lors d'essais préliminaires, nous avons pu constater, qu'à teneur en SiO_2 donnée, la densité optique restait la même lorsqu'on mettait en oeuvre respectivement un délai double chaud (80°C) ou un délai simple froid. C'est donc cette dernière solution que nous avons retenue car la stabilité de la ligne de base est toujours meilleure lorsqu'on peut opérer à froid. Nous rejoignons là les grandes lignes d'un protocole proposé par Abdullah et Riley.

Le pH final du milieu réactionnel dans notre cas se situe autour de 3,5. Nous n'avons pas cherché à vérifier si dans le contexte du protocole mis en oeuvre il ne se forme effectivement que l'isomère α . Ce serait là un travail long et relativement délicat.

En fait dans le cadre d'une méthode automatique où le facteur temps se trouve parfaitement contrôlé il n'y aurait, a priori, aucun inconvénient à faire appel à un protocole conduisant à un mélange des deux isomères α et β . Ceci dans la mesure du moins où la concentration en sels neutres du milieu réactionnel reste suffisamment faible. Les sels neutres interfèrent en effet notablement dans les techniques faisant appel à l'isomère β .

Nécessité d'un traitement fluorhydrique préalable.

Lors du stockage des extraits, SiO_2 , surtout en présence d' Al^{3+} , est plus ou moins rapidement transformé en formes inactives ne réagissant plus avec les espèces polymolybdiques (complexation, polymérisation). L'action d' HF à froid permet de la ramener à l'état monocilicique actif.

Un traitement fluorhydrique préalable sur manifold a donc été envisagé.

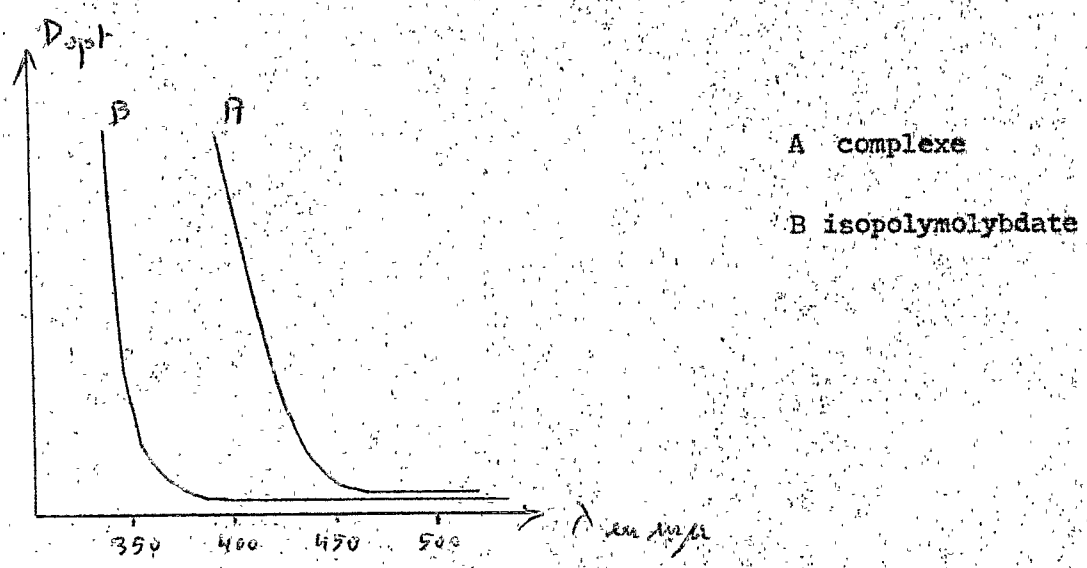
Choix de la longueur d'onde.

En dessous de 400μ la densité optique de l'hétéropolymolybdate augmente rapidement lorsque la longueur d'onde diminue.

Pour augmenter la sensibilité il y aurait donc intérêt à opérer à longueur d'onde aussi courte que possible.

Ringbom et Collab. proposent 390μ , la plupart des auteurs opèrent à 410 ou 420μ .

Malheureusement aux longueurs d'ondes inférieures à 400μ la densité optique due aux anions isopolymolybdiques libres augmente rapidement. Les spectres correspondant respectivement aux anions isopolymolybdiques et au complexe silicomolybdique dans cette zone de longueurs d'onde présentent l'allure suivante :



Pour que la loi de Beer soit suivie lorsqu'on opère aux longueurs d'onde inférieures à $400 \text{ m}\mu$ il importera :

- 1) D'utiliser une bande passante aussi étroite que possible étant donné la pente très marquée des deux spectres dans cette zone. Cette condition ne peut a priori être réalisée qu'avec un spectrophotomètre, les filtres monochromatiques interférentiels ayant toujours une bande passante relativement large.
- 2) De ne faire intervenir que des gammes relativement étroites de concentrations et d'opérer en présence d'un excès suffisant de molybdate.

Dans le cadre du protocole proposé lorsqu'on opère à $390 \text{ m}\mu$ la gamme utilisée va de 0 à $100 \mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$.

La concentration en molybdate d'ammonium dans le milieu réactionnel final est de l'ordre de $5,9 \text{ mg/ml}$, ce qui correspond en gros à $0,033 \text{ meq Mo/ml}$.

La teneur maximale en SiO_2 dans le milieu final sera de $15 \mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$ soit en gros $0,25 \mu\text{eq Si}$.

La teneur en Mo dans le milieu réactionnel final est donc plus de 10 fois supérieure à celle qui est stoechiométriquement nécessaire pour assurer la complexation de Si lorsqu'on injecte l'étalon maximum.

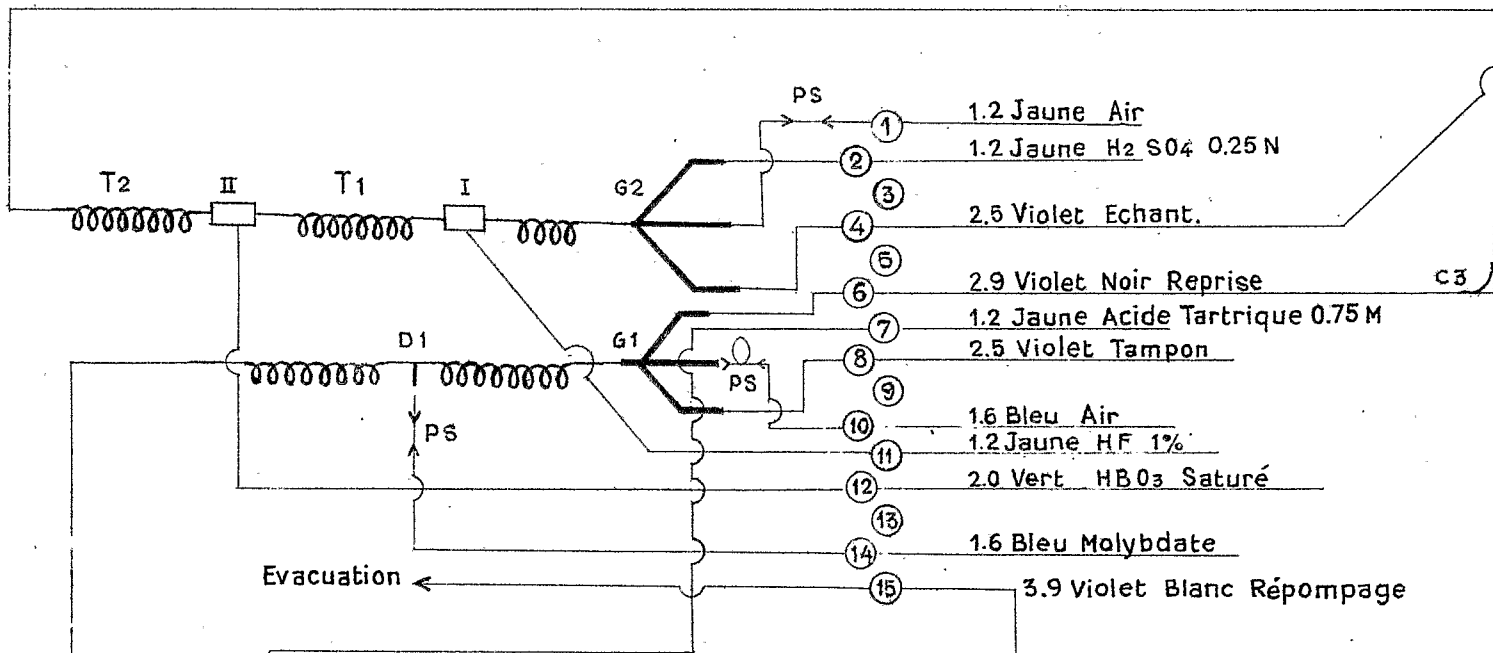
De telles concentrations molybdiques ne peuvent être mises en jeu que lorsqu'on opère à froid. A chaud des phénomènes de précipitation risqueraient d'intervenir. Il est possible de réduire l'influence des anions isopolymolybdiques en excès en les complexant par des anions tartriques ou oxaliques.

Il importe de tenir compte du fait que ces derniers provoquent une dissociation plus ou moins rapide du silicomolybdate. Un minutage rigoureux s'imposera donc dans ce cas. Cette condition est parfaitement réalisée dans l'Auto Analyseur.

Nous avons retenu cette dernière solution dans notre méthode car elle permet en même temps de bloquer efficacement l'interférence des anions orthophosphoriques.

Rinçage eau distillée (Alimentation par Gravité)

Sampler II



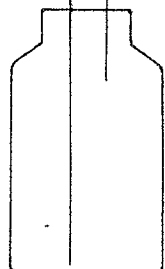
Evacuation ←

Delai simple

D1
¼ Delai

Cuve

Spéctrophotomètre
Fente 0.5 mm
 λ 390 m μ
Cuve 15mm tubulaire



Bouteille à déplacement

Le problème restera donc de vérifier si avec un colorimètre classique en utilisant des filtres 390 m μ la loi de Beer reste effectivement suivie, pour la gamme 0 - 100 μ g SiO₂/ml dans l'échantillon de départ. En effet les mises au point préliminaires dont il est fait état ici ont été effectuées avec un spectrophotomètre à réseau.

Aux longueurs d'ondes égales ou supérieures à 400 m μ , donc dans le cas où l'on utilisera des gammes plus étalées (dosage de la silice totale) la question ne se posera plus.

Exécution du Manifold.

Voir schéma annexe.

Les traitements fluorhydriques étant effectués sur le manifold l'ensemble des composants du premier étage du circuit doit être constitué en matériaux autre que le verre.

Les deux bobines de mélange double T1 et T2 sont constituées en tube de liaison tygon (enroulé sur des bobines en verre servant de support). Nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur les problèmes technologiques que posent ces composants.

Les deux jonctions I et II ont été élaborées sur place dans des blocs de p v c.

Lors des mises au point effectuées antérieurement dans le cadre de la méthode "au bleu" de M. DABIN, nous avons été amené à constater qu'en utilisant des cactus en verre pour l'injection de la solution fluorhydrique et de la solution borique il subsistait une contamination non négligeable due à une attaque du verre par HF au niveau de ces cactus. Leur remplacement par les jonctions en p v c avait alors entraîné une nette amélioration. C'est pour cette raison que nous avons repris ces accessoires dans le présent montage.

Réactifs.

1) H₂SO₄ 0,25 N

2) Solution fluorhydrique

10 ml de HF (pr anal Merck) dans 1000 (eau distillée).

3) Solution borique saturée

Dissoudre 50 g d'acide borique (pr anal Merck) dans 800 ml d'eau distillée chaude.

Laisser refroidir lentement. Après retour à la température normale ajuster à 1000 à l'aide d'eau distillée.

Il est recommandé au cours du dosage de maintenir la solution en agitation permanente (barreau amianté, agitateur magnétique).

4) Solution tampon (2 M en acide monochloracétique).

Dissoudre 189 g d'acide monochloracétique pr anal dans 700 ml d'eau distillée.

Après retour de la solution à la température ambiante porter sous pH mètre.

Ajouter goutte à goutte de la soude 7 N jusqu'à obtention d'un pH final de 3,5.

Ajuster à 1000 à l'aide d'eau distillée.

Conserver en flacon de verre brun (cette solution doit être préparée extemporainement).

5) Solution molybdique.

Dissoudre 25 g d'Heptomolybdate d'ammonium pr anal dans 800 ml d'eau distillée.

Après dissolution complète ajuster à 1000 à l'aide d'eau distillée.

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

6) Solution tartrique.

Solution 0,75 m en acide tartrique.

Gamme.

Elle est préparée en milieu NaOH 0,1 N en partant d'une solution mère à $1000 \mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$.

Résultats obtenus actuellement.A - Sans apport tartrique

Une première série d'essais ont d'abord été effectués en supprimant le 3ème étage au niveau duquel est introduite la solution tartrique. Le flux est dirigé directement vers la cuve à la sortie du premier délai simple. Les tracés obtenus présentent l'allure suivante (fig. 1).

On peut constater que même en absence de complexant tartrique la loi de Beer est ici parfaitement suivie à 390 m μ avec la gamme 0 - 100 μ g SiO₂/ml fig. 2.

Ces tracés ont été obtenus en absence de tout mouillant. Aucune fragmentation des bulles de segmentation n'était alors observée dans le circuit tygon. Dans ces conditions le bruit de fond sur la ligne de base est très faible. On notera la très forte interférence positive développée par les anions orthophosphoriques en absence d'anions tartriques.

NB - Le rythme des passages était ici de 30 échantillons / 1'heure, avec égalité de la séquence de dosage et de la séquence de lavage (utilisation d'une came 30 1/1).

B - Avec apport d'acide tartrique

Le manifold utilisé dans ce cas est celui qui figure sur le schéma joint.

Les tracés obtenus présentent l'allure suivante (fig. 3). (Le nombre d'étalons intermédiaires a été augmenté ici).

On notera l'effet dépressif des anions tartriques sur la Dopt : dissociation partielle du complexe silicomolybdique. Le loi de Beer est parfaitement suivie pour toute l'étendue de la gamme mise en jeu, fig. 4.

L'interférence due aux anions orthophosphoriques est ici parfaitement contrôlée.

NB - Ces traces ont été obtenues en absence de tout mouillant. Pendant cette séquence le bullage était normal dans tout le circuit (aucune fragmentation dans le circuit tygon).

C - Etude de l'influence de l'aluminium

L'élément était introduit sous forme d'ions aluminates (en milieu NaOH 0,1 N), ce qui correspond à la situation qui se trouve réalisée dans les extraits alcalins de la méthode de fractionnement citée.

Dans ce cas on utilisait une came 2 0 1/1. De légères modifications avaient été apportées au niveau du circuit tygon correspondant au premier étage ce qui explique les petites modifications qu'on peut relever au niveau des densités optiques.

On opérait en absence de mouillant mais ici, contrairement à ce qui se passait dans les cas précédents une fragmentation assez importante des bulles de segmentation était observée dans le circuit tygon, ce qui explique l'aspect irrégulier des sommets de pics.

Les tracés obtenus présentaient l'allure suivante : fig. 5.

On peut constater que l'interférence due à l'aluminium est ici parfaitement contrôlée.

La fig. 6 représente la courbe $D_{opt} = \int$ (concentration SiO_2).

CONCLUSIONS PROVISOIRES

La partie chimique de la méthode semble maîtrisée. Malheureusement il subsiste des difficultés d'ordre physique. En effet il nous a été impossible jusqu'à présent d'obtenir des caractéristiques de bullage constantes et régulières. Ceci semble dû à une évolution plus ou moins rapide des caractéristiques interfaciales du tygon.

Quand on part d'un tube neuf pendant les trois à quatre premières heures de fonctionnement, le bullage dans les bobines en tygon est parfaitement régulier, aucune fragmentation ne se manifeste. Celle-ci apparaît ensuite et peut devenir plus ou moins marquée. En particulier on note une succession de séquences pendant lesquelles la fragmentation est parfaitement négligeable et de séquences pendant lesquelles au contraire elle devient très importante. Les tracés 1 et 3 ont été obtenus au cours de séquences du premier type, le tracé 5 au cours d'une séquence du second type. Nous avons expérimenté diverses modifications afin d'obtenir un comportement homogène dans le temps.

C'est ainsi que nous avons utilisé successivement pour l'élaboration des deux premières bobines de mélange, du tube de liaison tygon, du tube de liaison soumis à une irradiation γ à doses croissantes (l'irradiation ayant pour effet de modifier plus ou moins profondément les caractéristiques physiques du p v c), du tube de pompe (tubes de pompe bleus soudés bout à bout), du tube de liaison solvaflex, du tube de liaison acidflex, du tube nylon de 2 mm de diamètre intérieur.

En aucun cas il n'a été possible d'obtenir un bullage régulier durable.

Nous avons essayé en conséquence d'introduire un mouillant. Jusqu'ici il n'a cependant pas été possible d'obtenir de résultats vraiment satisfaisants dans cette voie.

Le Brij 35 qui est le mouillant de choix en méthodologie TECHNICON est malheureusement inutilisable ici car il provoque une floculation de l'hétéropolymolybdate.

Avec le Teepol on n'observe pas cet inconvénient. Mais dans ce cas, si le bullage est régulier dans le circuit Tygon, des perturbations apparaissent dans le circuit en verre qui lui fait suite en particulier dans la bobine de délai (glissement des bulles de segmentation qui se groupent par paires). Il en résulte un bruit de fond excessif au niveau de la ligne de base.

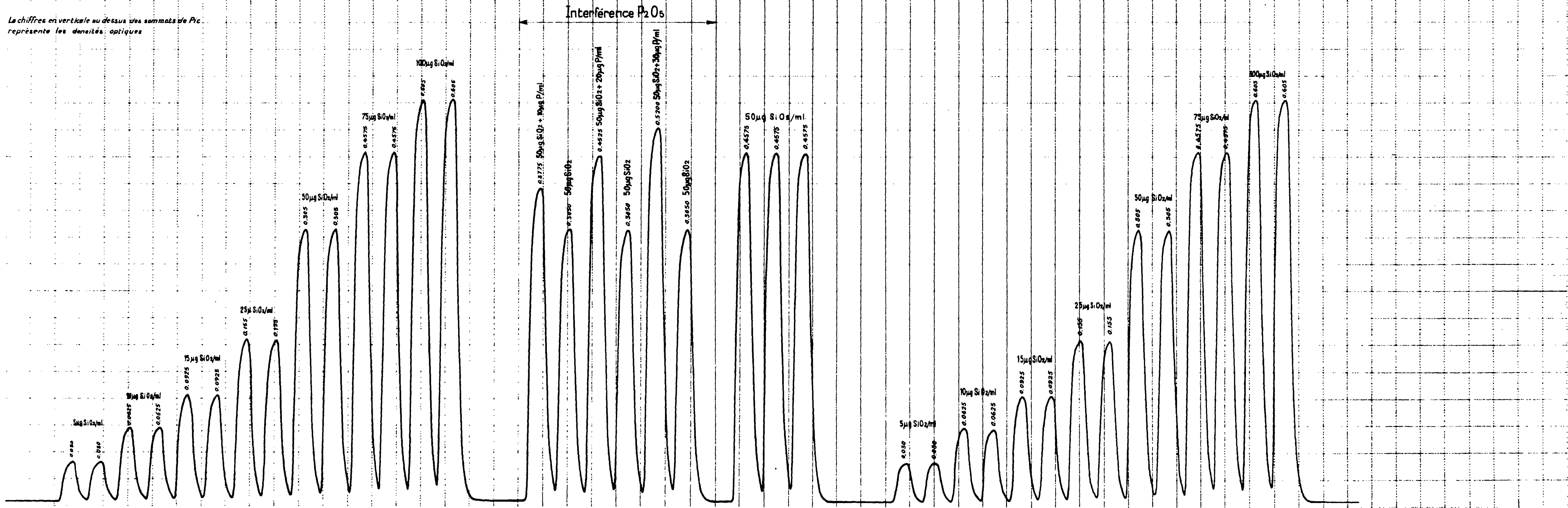
Nous envisageons de tester le Levor V dès que possibilité nous sera donnée de reprendre ce travail. TECHNICON doit nous en faire parvenir prochainement un échantillon.

Dans la mesure où une solution valable au problème de la fragmentation pourra être trouvée, la méthode devrait devenir rapidement opérationnelle étant donné que du point de vue chimique elle paraît donner pleinement satisfaction.

Les tests pourront alors être repris plus systématiquement avec un manifold définitivement fixé.

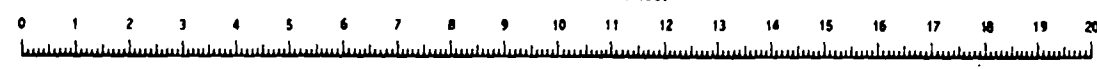
Fig. 1

La chiffres en verticale au dessus des sommets de Pic...
représente les densités optiques



Interference P₂O₅

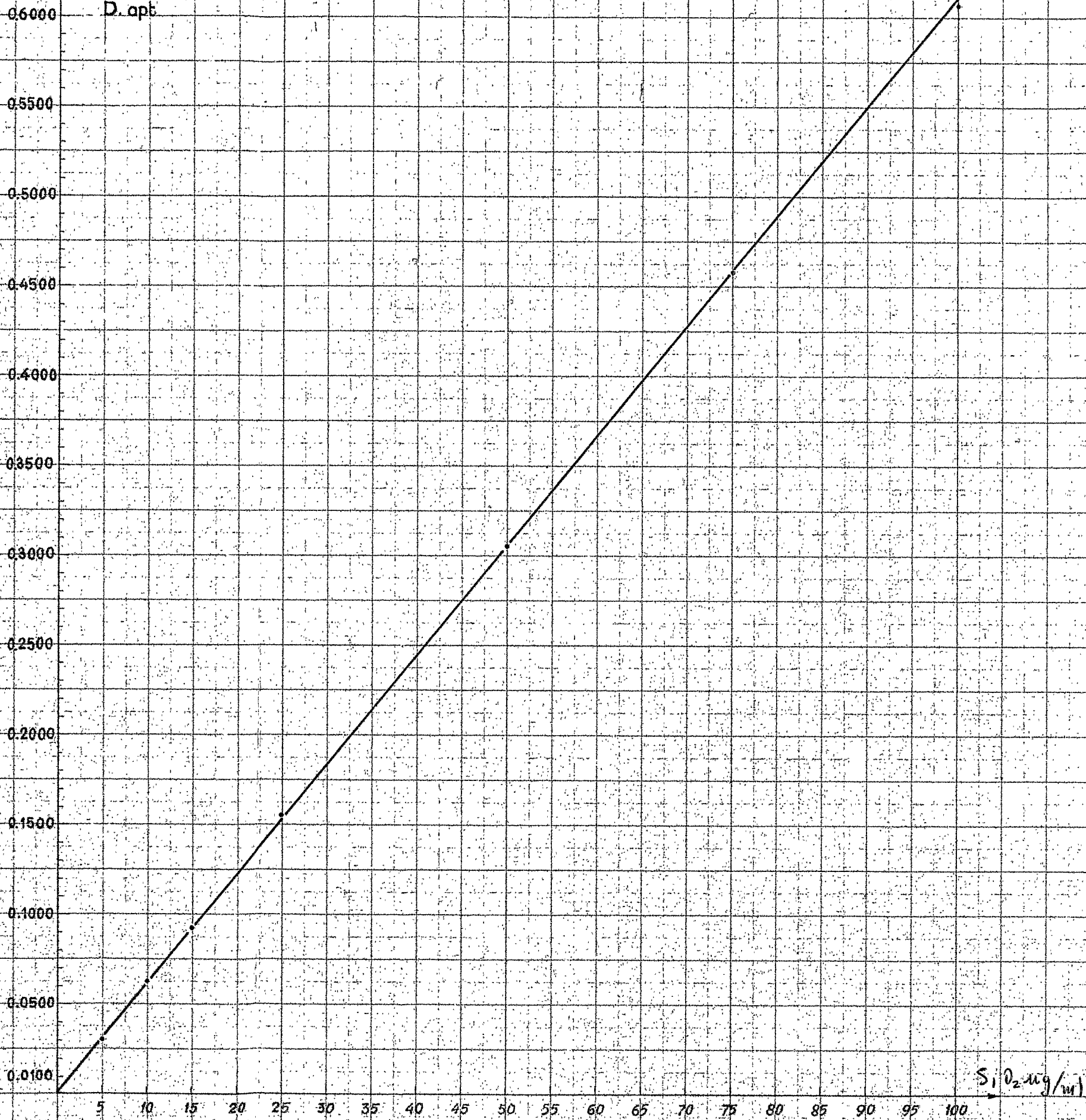
Cette mire doit être lisible dans son intégralité
Pour A0 et A1: ABERPFTHLJDOCGQUVWMSZKXY
zsaecmuvnxirfkbbpqqyjt 7142385690
Pour A2A3A4: ABERPFTHLJDOCGQUVWMSZKXY
zsaecmuvnxirfkbbpqqyjt 7142385690



BAP-12
N° de 013 007

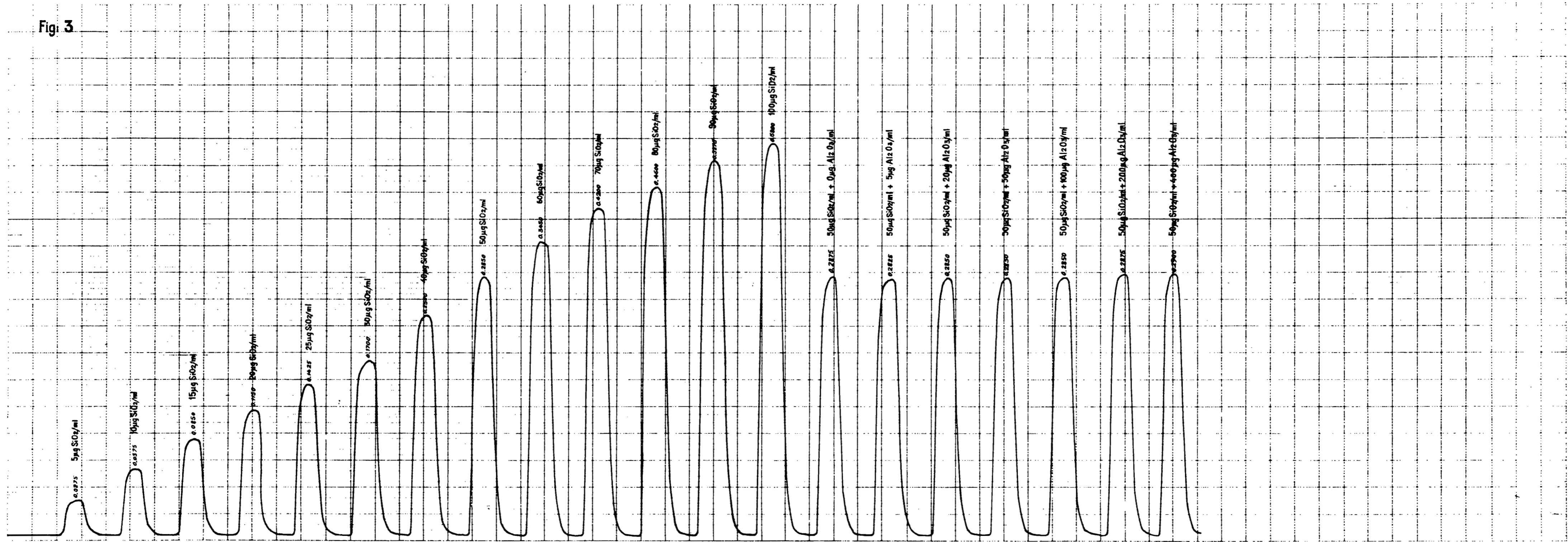
Fig. 2

D. opt



N^o 23629

Fig. 3



Cette mire doit être lisible dans son intégralité
 Pour A0 et A1: ABERPFTHLJDOCGQUVWMNSZKXKY
 zsaocmuvnxirfkhdppqjlt 7142385690
 Pour A2A3A4: ABERPFTHLJDOCGQUVWMNSZKXKY
 zsaocmuvnxirfkhdppqjlt 7142385690

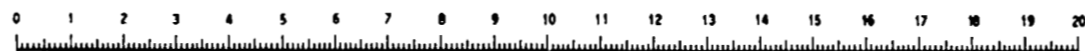
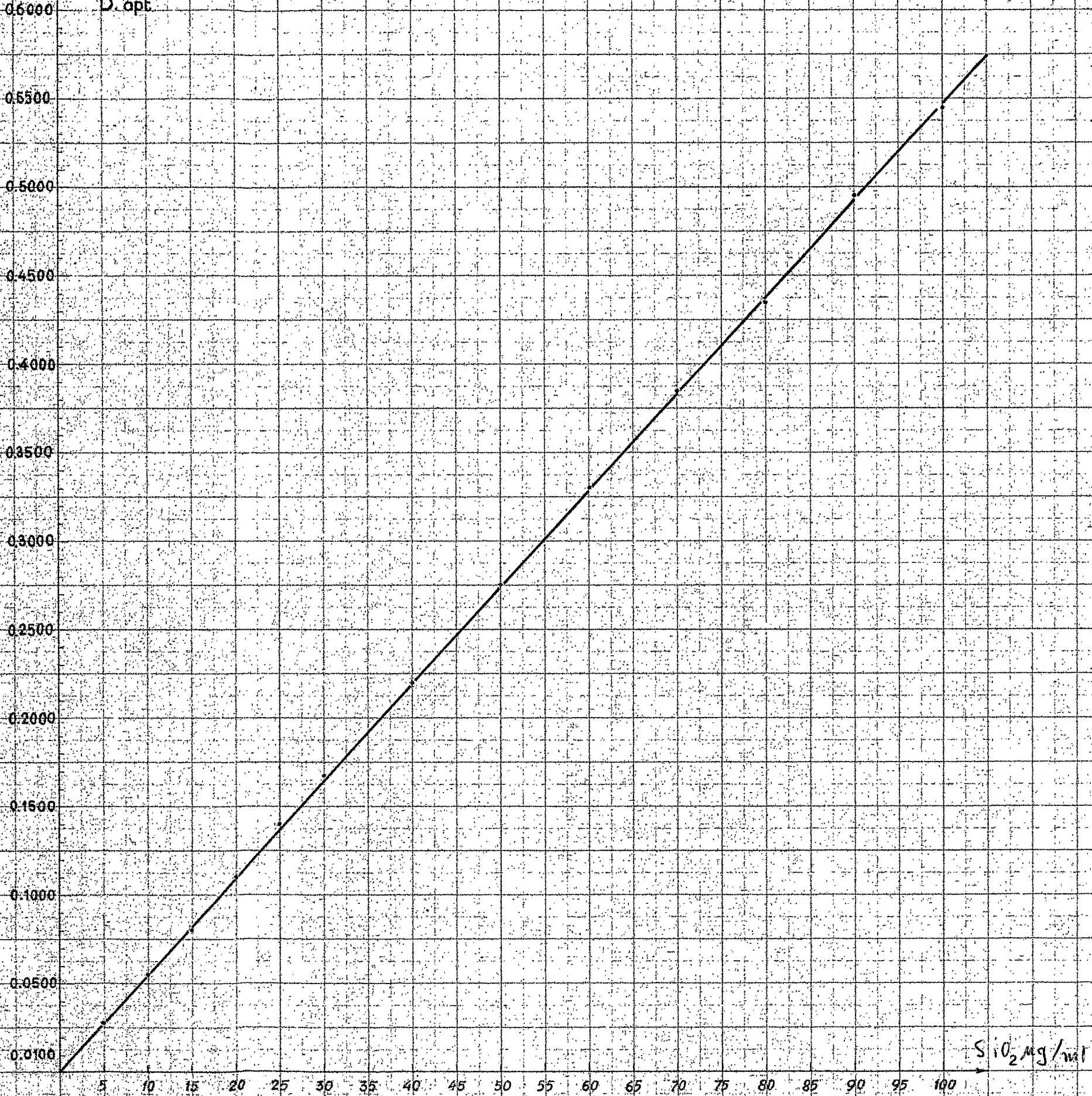


Fig. 4

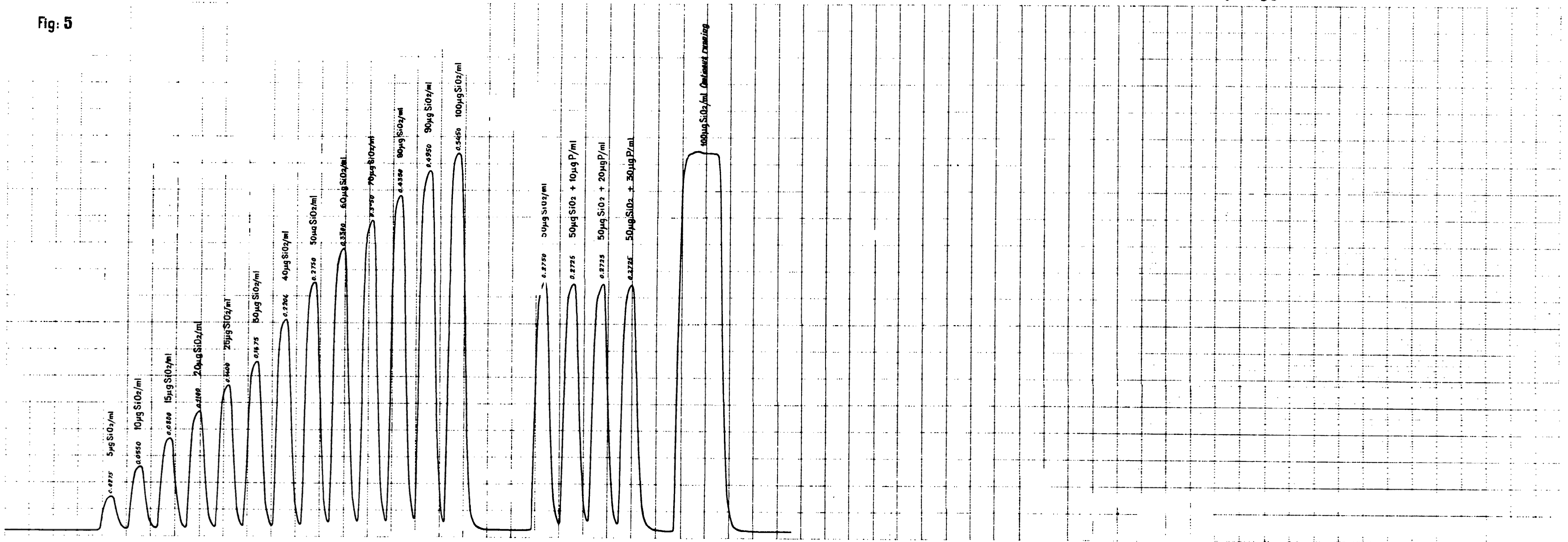
D. opt.



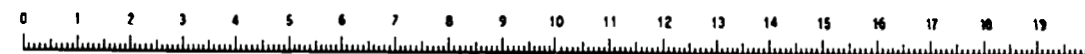
№ 23 629

Fig: 5

N° 29629



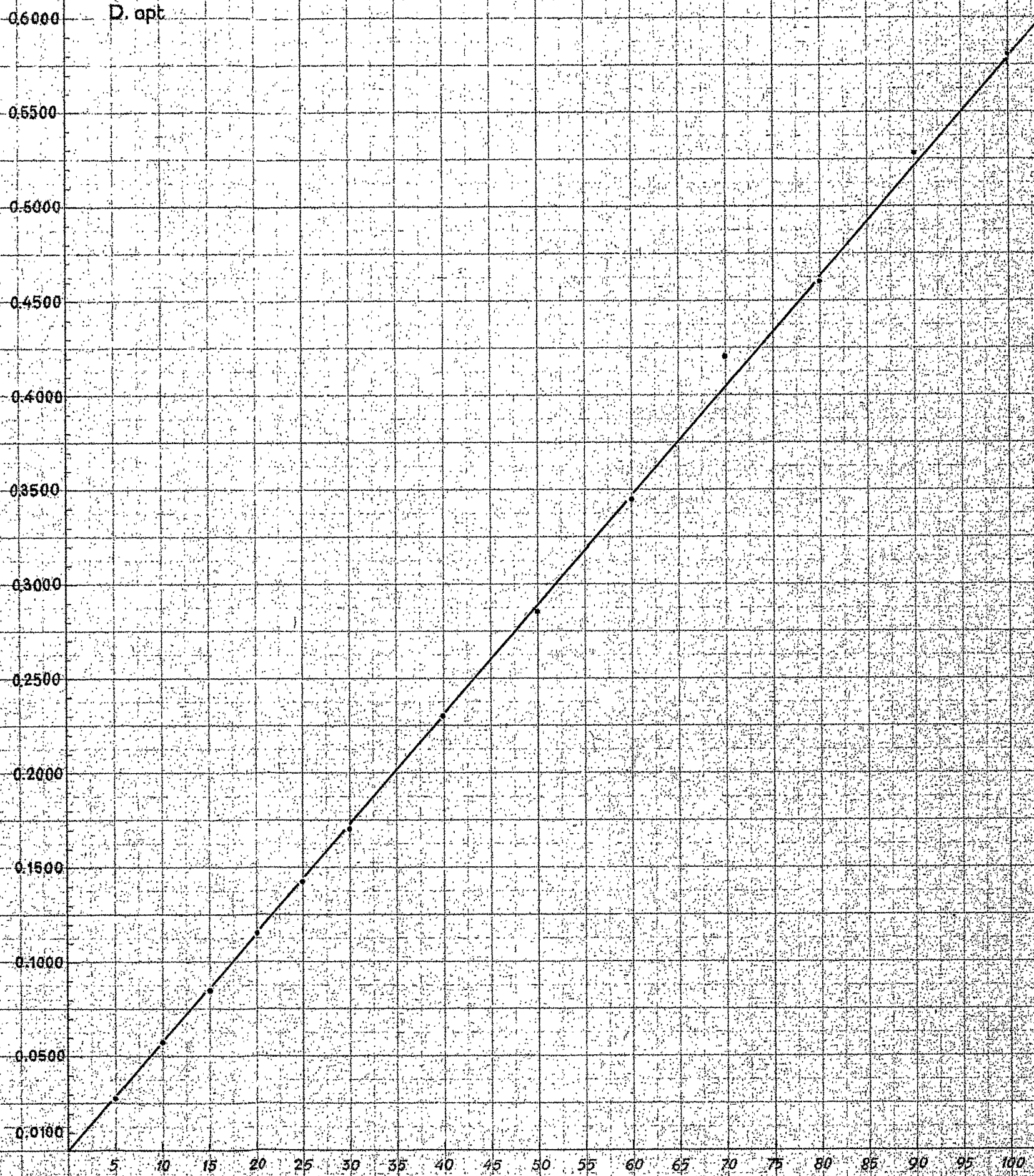
Cette mire doit être lisible dans son intégralité
 Pour A0 et A1: ABERPFTHLJDOCGQUVWMNSZXXY
 zs00cmuvnwixrfkhdppggyj1 7142385690
 Pour A2A3A4: ABERPFTHLJDOCGQUVWMNSZXXY
 zs00cmuvnwixrfkhdppggyj1 7142385690



GAFT-12
 n° de 013 dm

Fig. 6

D. opt



SiO₂ ug/ml

NE 89629