

Version presque finale : reste droite d'équivalence vis à vis d'étalon raccordé NIST commande en attente, interférence température, pH, stabilité dans le temps du complexe jaune, séquestrant fer

DETERMINATION DE LA SILICE (SiO₂)

Méthode colorimétrique pour Spectrophotomètre.

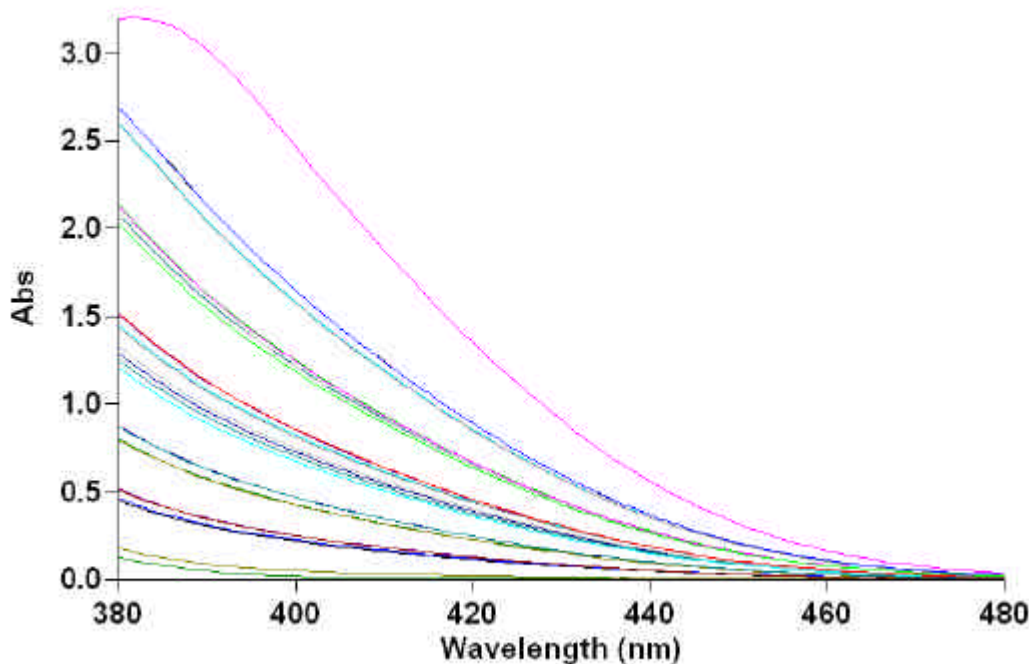
I - PRINCIPE DE LA METHODE

L'utilisation très vaste des membranes et des résines pour la fabrication d'eau ultra-pure ou osmosée pose la question du suivi de leur vieillissement. Un bon marqueur universel de ce problème peut être le dosage de la silice en aval du traitement. Cette application à notre laboratoire d'analyse sur le suivi de la production d'eau ultra-pure a permis une meilleure optimisation en parallèle de la mesure de conductivité.

En milieu acide, la silice réagit avec le molybdate d'ammonium pour donner un complexe silico-molybdique de coloration jaune. L'intensité de la coloration, proportionnelle à la concentration en silice est comparée à une courbe d'étalonnage.

Il est nécessaire de suivre scrupuleusement le mode opératoire et en particulier, de manipuler dans la gamme de température prescrite (20 à 35°C) et de vérifier la conformité du pH pour les eaux fortement tamponnée.

Graphique1 : Spectres du réactif Silice pour des concentration de 0,1 à 31,7 mg/l SiO₂



II - REACTIF NECESSAIRE

- réactif "Silice" n°1 : solution acide de molybdate d'ammonium (photométrique - code 315...)
- réactif "Silice" n°2 : solution séquestrant des phosphates (code 315...)
- réactif "Silice" n°3 : solution séquestrant du Fer code (315...)
- réactif "Silice" n°4 : solution pour eaux fortement tamponnée (code 315...)

III - MATERIEL NECESSAIRE

- un photomètre PC5000® ou PC multiDirect®, ou un PC Spectro® ou Spectrophotomètre de 2 nm (SBW) de bande passante.

- deux cuves de 10 ml, 20 ml ou 40 mm selon l'appareil de mesure choisie,

- une seringue de 5 ml, de 10 ml, de 20 ml et de 60 ml,
- une pipette graduée de 5 ml ou de 10 ml,

- une fiole jaugée de 25 ml ou de 50 ml,
- un chronomètre (minutes et secondes)
- un thermomètre (°C)

IV- MODE OPERATOIRE

A - Réalisation de la réaction molybdate-silice

1) **Prélever, à l'aide d'une seringue de 60 ml, un échantillon d'eau et porter l'échantillon à une température comprise entre 25 et 35°C.**

2) **Prendre une fiole jaugée de 25 ml puis ajouter 3 ml du réactif "silice" à l'aide d'une seringue de 10 ou d'une pipette de 5 ml. Compléter ensuite le volume de la fiole avec l'échantillon jusqu'au trait jaugée de 25 ml.**

NB : pour un volume final de 50 ml, on utilisera 6 ml de réactif "silice".

3) Agiter pour homogénéiser la solution en renversant 3 fois la fiole jaugée bouchée et laisser reposer le mélange durant 10 minutes.

4) Prélever ensuite environ 10 ou 20 ml de la solution obtenue et l'introduire dans la première cuve correspondant à l'appareil de mesure choisie (cuve de mesure).

Pour le traitement d'un volume plus grand, on peut utiliser une fiole jaugée de 50 ml en y ajoutant 6 ml de réactif



B) Avec Photomètre ou Spectrophotomètre

1) Prendre une cuve de 10, 18, 24 ou 25 mm (selon l'appareil de mesure) et la rincer 3 fois avec l'eau à analyser.

2) Faire le blanc selon les instructions du manuel de l'appareil de mesure avec cette cuve puis vider la.

3) Prélever ensuite environ 10 ou 20 ml de la solution obtenue en A à l'aide d'une seringue et l'introduire dans la première cuve du 2).

4) Insérer la cuve dans le compartiment du **Spectrophotomètre** et suivre les instructions du manuel de l'appareil de mesure.

V - Paramétrage de la corrélation Absorbance ou Transmittance avec la concentration mg/l SiO₂

A - Avec le PC5000 et PC7000 à 410 nm

- 1) Placer le curseur de sélection des filtres sur la position à gauche, valeur « 410 nm ».
- 2) Le tableau ci-dessous donne une plage de concentration de 1 à 100 mg/l SiO₂ correspondant à la mesure optique donnée

par l'appareil entre 0 et 100% de transmittance.

3) Extrapoler pour les valeurs intermédiaires en prenant la moyenne des deux valeurs qui

encadre la mesure dans le tableau de correspondance.

Concentration en Silice exprimée en mg/l SiO₂

%T	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
90	0.5	0.8	1.2	1.5	2	2.3	2.7	3.0	3.4	4
80	4.2	4.6	5	5.5	6	6.5	6.8	7	7.8	8
70	8.5	9.0	10	10.5	11	11.5	12	12.5	13	14
60	14.5	15.0	16	16.5	17	18	19	20	21	21
50	22	23	24	25	26	27	28	29	31	32
40	33	35	37	38	40	42	44	46	48	50
30	53	56	59	62	65	69	72	77	81	86
20	91	97	104	111	119	127	137	148	160	174

Utilisation de la table de conversion

La table de conversion ci-dessus comporte
- à gauche, en première colonne, le repérage des dizaines en ordre décroissant de 90 à 0
- en première ligne, le repérage des unités en ordre décroissant de 9 à 0

Lire la teneur en Silice de l'échantillon, exprimée directement en mg/l (milligramme par litre SiO₂), à l'intersection de la ligne de la dizaine de la valeur

affichée et de la colonne de son unité.

Par exemple,
- pour un affichage de 76 +/- 1% de Transmittance, la valeur lue est 10.5. Le résultat à retenir est 10.5 +/- 0.5 mg/l de SiO₂.
- pour un affichage de 44 +/- 1% de Transmittance, la valeur lue est 42. Le résultat à retenir est 42 +/- 2 mg/l de SiO₂.

B - Avec le PC Multidirect® à 410 nm pgm 900 cuve de 24 mm (ronde)

1) Sélectionner le programme 900, mesure des mAbs à 410 nm en effectuant le zéro à l'étape IV – B)

2) Le tableau ci-dessous donne une plage de concentration de 1 à 50 mg/l SiO₂

correspondant à la mesure optique donné par l'appareil entre 10 et 1200 mAbs d'Absorbance.

3) Extrapoler pour les valeurs intermédiaires en prenant la moyenne des deux valeurs qui encadre la mesure dans le tableau de correspondance.

mAbs	Concentration en Silice exprimée en mg/l SiO ₂									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0	0.4	0.8	1.2	1.5	1.9	2.3	2.7	3.1	3.5
100	3.9	4.3	4.7	5.0	5.4	5.8	6.2	6.6	7.0	7.4
200	7.8	8.2	8.6	8.9	9.3	9.7	10.1	10.5	10.9	11.3
300	11.7	12.1	12.5	12.9	13.3	13.7	14.1	14.5	14.9	15.3
400	15.7	16.1	16.4	16.8	17.2	17.6	18	18.4	18.8	19.2
500	19.6	20	20.4	20.8	21.2	21.6	22	22.4	22.8	23.2

600	23.6	24	24.5	24.9	25.3	25.7	26.1	26.5	26.9	27.3
700	27.7	28.1	28.5	28.9	29.3	29.7	30.1	30.5	30.9	31.3
800	31.7	32.2	32.6	33	33.4	33.8	34.2	34.6	35	35.4
900	35.8	36.2	36.7	37.1	37.5	37.9	38.3	38.7	39.1	39.5
1000	40	40.4	40.8	41.2	41.6	42	42.4	42.8	43.3	43.7
1100	44.1	44.5	44.9	45.3	45.6	46.2	46.6	47	47.4	47.8
1200	48.3	48.6	49.2	49.6	50	50.4	50.8	51.3	51.6	52.2
mAbs	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90

Utilisation de la table de conversion

La table de conversion ci-dessus comporte
- à gauche, en première colonne, le repérage des centaines en ordre croissant de 0 à 900
- en première ligne, le repérage des dizaines en ordre croissant de 0 à 90

Lire la teneur en Silice de l'échantillon, exprimée directement en mg/l (milligramme par litre SiO₂), à l'intersection de la ligne de la dizaine de la valeur

affichée et de la colonne de son unité.

Par exemple,
- pour un affichage de 270 mAbs de l'Absorbance, la valeur lue est 10.5. Le résultat à retenir est 10.5 +/- 0.4 mg/l de SiO₂.
- pour un affichage de 1050 mAbs de l'Absorbance, la valeur lue est 42. Le résultat à retenir est 42 +/- 0.4 mg/l de SiO₂.

C - Avec le PC Spectro à 450 nm pgm 900 cuve de 24 mm (ronde)

1) Les paramètres d'enregistrement des polynômes selon le manuel du PC Spetro page 26 sont données ci-dessous.

2) Sélectionner le programme 900 (par exemple), mesure des mAbs à 450 nm en effectuant le zéro à l'étape IV – B)

3) Le PC Spectro calcul la concentration en silice sur une plage de 0.1 à 50.0 mg/l SiO₂ correspondant à la mesure optique donné par l'appareil entre 10 et 1200 mAbs d'Absorbance.

Courbe d'étalonnage $y = a + bx + cX^2$:

$$\begin{aligned} a &= 0,000 \\ b &= 0,038598 \\ c &= 0,000001 \end{aligned}$$

D - Avec le Spectro-photomètre à 410 nm de 2nm de bande passante (SBW) cuve de 25 mm

1) Les paramètres d'enregistrement des polynômes selon le manuel du Spectrophotomètre sont données ci-dessous.

2) Sélectionner le programme 900 (par exemple), mesure des Abs à 350 nm en effectuant le blanc à l'étape IV – B)

3) Le Spectrophotomètre calcul la concentration en silice sur une plage de 0.1 à 50.0 mg/l SiO₂ correspondant à la mesure optique donné par l'appareil entre 0.001 et 2.500 do d'Absorbance.

Courbe d'étalonnage $y = a + bx + cX^2$:

En cas de doute d'une interférence, faire une droite d'ajouts dosées avec de l'eau d'évian (C moyenne de 13.5 mg/l SiO₂). En cas de non linéarité entre les valeurs théoriques et les

valeurs mesurées, il y a possibilité d'interférences. Une dilution peut diminuer celle-ci.

VII - MODE OPERATOIRE en cas d'hors gamme

Si la coloration de l'échantillon est plus intense que celle du maximum de la plage de mesure, recommencer le test après avoir dilué l'échantillon avec une quantité connue d'eau distillée.

Multiplier le résultat lu sur la table ou par l'appareil de mesure (en mg/l SiO₂) par le facteur de dilution (voir tableaux de dilution).

Echantillon - fiole jaugée de 25 ml		Facteur dilution	Lecture (mg/l) SiO ₂						
Eau à analyser	Eau distillée		5	10	15	20	25	30	35
25 ml	0 ml	×1	5	10	15	20	25	30	35
5 ml	QSFP 25 ml	×5	25	50	75	100	125	150	175
2.5 ml	QSFP 25 ml	×10	50	100	150	200	250	300	350
1 ml	QSFP 25 ml	×25	125	250	375	500	625	750	875

Echantillon - fiole jaugée de 50 ml		Facteur dilution	Lecture (mg/l) SiO ₂						
Eau à analyser	dilution		5	10	15	20	25	30	35
50 ml	QSFP 50 ml	×1	5	10	15	20	25	30	35
10 ml	QSFP 50 ml	×5	25	50	75	100	125	150	175
5 ml	QSFP 50 ml	×10	50	100	150	200	250	300	350
2 ml	QSFP 50 ml	×25	125	250	375	500	625	750	875

Nota 1 :

QSFP 25 ml = (quantité suffisante pour un volume finale de 25 ml) compléter avec l'eau de dilution (sans Silice – à vérifier nécessairement en la dosant) jusqu'au volume final de la fiole jaugée de 25 ml.

Nota 2 :

une fiole jaugée de 25 ml ou de 50 ml.

Nota 3 :

une pipette jaugée de 0.5 ml, 1 ml, de 2 ml, et de 5 ml.

VIII - Données théoriques sur la Silice, ses concentrations usuelles et sa réactivité

Le silicium est un élément très abondant à la surface de la terre. Il existe sous forme de silice SiO₂ cristallisé en quartz, parfois amorphe, et aussi sous forme de silicates de magnésium, d'aluminium, de fer, etc...

Le silice étant un des constituants de la surface de la terre le moins insoluble, il s'hydrate à des concentrations inférieures à 100 mg/l pour former l'acide orthosilicique Si(OH)₄ qui est sa forme prédominante en solution aqueuse. A des concentrations supérieures, il forme des dimères par déshydratation ((OH)₃Si-O-Si(OH)₃) qui

évoluent rapidement vers des formes colloïdales qui précipitent en se desséchants.

La solubilité moyenne dans l'eau de la silice Si(OH)₄ lui permet d'être présent partout sur terre.

Dans l'eau pure à saturation:

à 0°C C usuelle 50 – 80 mg/l SiO₂

à 20°C C usuelle 100 – 150 mg/l SiO₂

à 100°C C usuelle 360 – 440 mg/l SiO₂

Dans l'environnement :

Solution terreuse 1 à 40 mg/l SiO₂

Cours d'eau 0.8 à 15 mg/l SiO₂
Eau souterraine 3.5 à 28 mg/l SiO₂
Eau de mer 1 à 7 mg/l SiO₂
Eau volcanique(*) jusqu'à 700 mg/l SiO₂

Dans les eaux minérales :

Volvic 31,7 mg/l SiO₂
Evian 15.0 +/- 0.6 mg/l SiO₂
Vittel 9,1 mg/l SiO₂
Hépar 8,5 mg/l SiO₂

(*) mesure dans les geysers de Yellowstone
(USA) et d'Islande.