

Silicate dans les eaux salines : Dosage colorimétrique par flux continu segmenté (SFA)

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines. A. Aminot, R. Kérouel 2007 p.132
Norme dont est tirée la méthode	Néant
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1
Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation)	763

Généralités

Nom de la famille de substances	Nutriment
Nom des substances individuelles	Orthosilicate (SiO_4^{4-})
Code SANDRE des substances individuelles	1342
Matrice analysée	Eaux salines
Acronyme	SFA
Principe de la méthode	La méthode repose sur la réaction de l'ion orthosilicate avec le molybdate en milieu acide pour former le complexe β -silicomolybdique, ce dernier étant ensuite réduit par l'acide ascorbique en un composé bleu. L'analyse colorimétrique est réalisée à une longueur d'onde de 820 nm à l'aide d'un auto analyseur en flux continu.
Domaine d'application	Domaine faible : 0,4 à 10,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ Domaine intermédiaire : 10,0 à 50,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ Domaine fort : 50,0 à 200,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Il est nécessaire de mesurer la salinité de l'échantillon pour déterminer l'interférence provoquée par « l'effet de sel ». La présence de sel peut en effet modifier les conditions de réaction et/ou modifier les caractéristiques d'adsorption du composé analysé ou de son produit de réaction sur les parois du circuit analytique.
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Les échantillons sont manipulés avec des gants.

AVERTISSEMENT : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.

Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate.

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée	Fraction dissoute
Conditionnement et conservation des échantillons - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	Pré-filtration de préférence sur 10 µm (membrane en nylon rincée à l'eau déminéralisée) au moment de l'échantillonnage puis filtration sur 0.8 µm (membrane d'acétate de cellulose) avant conservation au réfrigérateur Flacons en polyéthylène haute densité (HDPE) de 30 à 100 mL Lavage à l'acide dilué (HCl 1%). Rinçage à l'eau déminéralisée suivi de 3 rinçages avec l'échantillon lors du prélèvement. L'échantillon peut être conservé au réfrigérateur (4°C) pendant au maximum 2 mois, flacon maintenu debout
Filtration : - Type de filtre et méthode de nettoyage : - Type de support de filtration :	Membrane filtrante nylon de porosité 10 µm (filtration terrain). Filtre en acétate de cellulose de porosité 0,8 µm (filtration terrain ou au laboratoire avant conservation) Néant
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Centrifugation avant analyse

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL ou mg selon la phase analysée)	< 5 mL pour chaque prise d'essai
Dérivation	Néant
Extraction	Néant
Purification	Néant
Conservation de l'extrait	Sans objet
Minéralisation	Néant
Volume ou masse finale avant analyse :	sans objet

Méthode analytique utilisée :

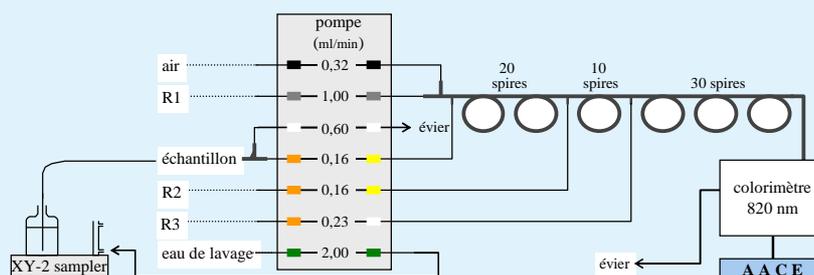
Dosage spectrophotométrique par flux continu segmenté.

Détecteur :

- Longueur d'onde de mesure : 820 nm.
- Trajet optique : 1 cm
- Fréquence analytique conseillée : 25 mesures.h⁻¹

Conditions réactionnelles du dosage :

Caractéristique	Conditions réactionnelles
H ₂ SO ₄	31 mmol/L
Molybdate	6,7 mmol/L
pH	~ 1,6
Temps de réaction	2 min 10s
H ₂ SO ₄ (total)	245 mmol/L
Acide oxalique	29 mmol/L
Temps de réaction	1 min
Acide ascorbique	25 mmol/L
Température de réaction	Ambiante
Temps de réaction	2 min 40s

Manifold pour les mesures de Si(OH)₄ des domaines faible, intermédiaire et fort.**Equipements¹
(modèles utilisés) :**

Colorimètre AA3 HR 2 voies avec logiciel d'exploitation AACE (Seal®)
 Sampler XY2 (Seal®)
 Pompe AA3 (Seal®)

Type d'étalonnage

Interne à partir d'« eau de mer appauvrie » (eau de mer épuisée en nutriments après stockage de quelques mois au laboratoire dans un baril en polyéthylène à la lumière du jour)

**Modèle utilisé
Étalons / Traceurs utilisés**

Linéaire
 Étalons de travail préparés par dilution dans de l'eau de mer appauvrie et validés par dilution d'étalons Certipur Merck (NIST)

Domaine de concentration

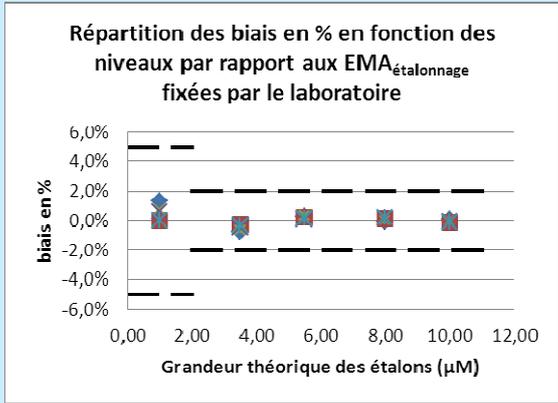
Domaine faible : 0,4 ; 1,0 ; 3,5 ; 5,5 ; 8,0 ; 10,0 µmol.L⁻¹
 Domaine intermédiaire : 10,0 ; 20,0 ; 30,0 ; 40,0 ; 50,0 µmol.L⁻¹
 Domaine fort : 50,0 ; 90,0 ; 125,0 ; 160,0 ; 200,0 µmol.L⁻¹

Méthode de calcul des résultats

Régression linéaire

¹ Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T 90-210 de 2009										
Modèle utilisé	Linéaire										
Domaine de validation	Domaine faible (« océanique ») : 0,4 à 10,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ Domaine intermédiaire (« côtier ») : 1,0 à 50,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ Domaine fort (« estuarien ») : 5,0 à 200,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$										
Matériaux de référence certifiés utilisés	Dilution de Certipur Merck (NIST)										
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	< LQ										
Limite de quantification (LQ)	<p>La LQ a été vérifiée selon la norme NF T90-210. Son exactitude est vérifiée pour chaque domaine par rapport à un écart maximal acceptable (EMA) de 60% de la LQ selon les critères de la norme NF T90-210.</p> <p>Domaine faible (« océanique ») : 0,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ avec un biais de - 5.0 %</p> <div data-bbox="774 862 1332 1265" data-label="Figure">  </div> <p>Les LQ des domaines intermédiaire (« côtier ») et fort (« estuarien ») sont respectivement de 1,0 $\mu\text{mol/L}$ (biais = - 3.7 %) et de 5,0 $\mu\text{mol/L}$ (biais = 0.2 %). Dans la pratique, les échantillons de faible concentration sont analysés avec la gamme d'étalonnage du domaine faible.</p>										
Spécificité de la méthode	Interférent possible : salinité										
Incertitudes (%) sur les résultats - par niveau de concentration	Méthode d'évaluation : NF T 90-220, approche découlant du GUM Facteur d'élargissement : k = 2 <table border="1" data-bbox="598 1601 1476 1825"> <thead> <tr> <th>Niveau ($\mu\text{mol/L}$)</th> <th>Incertitude-type composée relative (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3,5</td> <td>0,7%</td> </tr> <tr> <td>10,0</td> <td>0,2%</td> </tr> <tr> <td>50,0</td> <td>0,5%</td> </tr> <tr> <td>200,0</td> <td>0,2%</td> </tr> </tbody> </table>	Niveau ($\mu\text{mol/L}$)	Incertitude-type composée relative (%)	3,5	0,7%	10,0	0,2%	50,0	0,5%	200,0	0,2%
Niveau ($\mu\text{mol/L}$)	Incertitude-type composée relative (%)										
3,5	0,7%										
10,0	0,2%										
50,0	0,5%										
200,0	0,2%										

Contact

Auteur	Anne Daniel
Institut	IFREMER
Adresse mail	anne.daniel@ifremer.fr