

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_455	Silice amorphe nanostructurée M-455

Données de validation principales

Généralités

Validation d'un protocole de mise en solution et d'une méthode d'analyse de silice amorphe nanostructurée sur échantillons massifs suivie d'une validation réalisée sur un banc de génération avec des échantillons prélevés sur une membrane en PVC.

Rappel : **Cette méthode ne permet pas la distinction des différentes formes de silice, silicates ou d'autres formes minérales contenant du silicium.**

Substance _____ Silice amorphe

Choix du domaine de validation :

Les essais ont été réalisés pour des quantités d'échantillons massifs de 1 à 3 mg et pour des quantités générées de 0,15 à 1,2 mg/support, les résultats obtenus sur des pesées plus faibles sont moins stables du fait des charges électrostatiques induites par les particules déposées ou générées.

Tous les essais d'optimisation de cette méthode sont détaillés dans les informations complémentaires.

Même si cette méthode ne répond pas aux critères définis dans le guide de validation, elle permet une première approche de quantification du silicium.

Dispositif de prélèvement :

Les prélèvements sont réalisés sur un banc de génération incluant un cyclone GK 2,69 avec une cassette diamètre 25 mm contenant une membrane en PVC déposée sur un tampon en cellulose. D'autres dispositifs de prélèvement de la fraction recherchée peuvent être utilisés si ils sont munis d'une membrane en PVC.

Avant utilisation, les filtres PVC ont été conditionnés (lavés, tritonnés) et prépesés comme décrit dans la fiche du guide méthodologique "**Analyse gravimétrique 1**", puis placés dans les cassettes de prélèvement sur un tampon.

¹ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-gravimetrie/metropol-analyse-gravimetrie.pdf>

Les prélèvements sont réalisés au débit de 4,2 L/min, représentatif de la fraction alvéolaire sur cyclone GK2.69.

Débit prélèvement _____ 4,2 L/min

Recommandations particulières :

Précautions particulières liées à l'utilisation de l'acide fluorhydrique

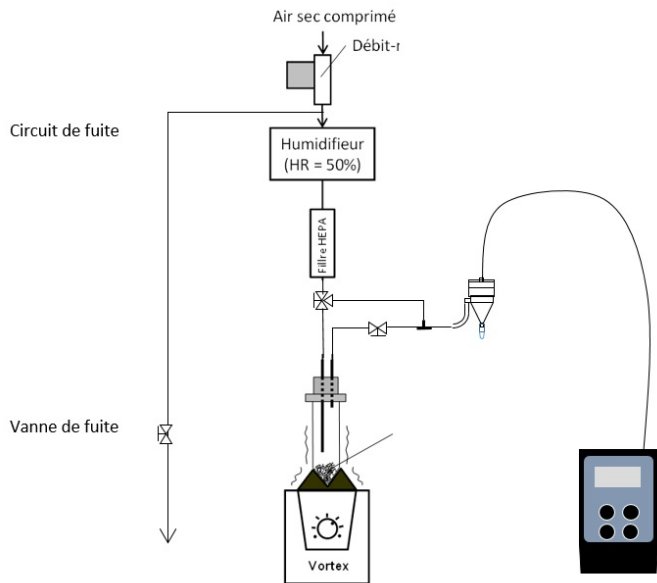
- Toutes les opérations décrites ci-après entraînent la manipulation d'acide fluorhydrique qui présente un danger spécifique important. Il est donc impératif de manipuler toutes les solutions fluorhydriques avec des gants, des lunettes et vêtements de protection adaptés. Toutes les manipulations doivent être effectuées sous sorbonne. S'assurer de la présence à proximité de l'opérateur de gel au gluconate de calcium. En cas de contact accidentel, effectuer un rinçage abondant à l'eau et traiter immédiatement la peau avec du gel au gluconate de calcium avant l'apparition de la douleur.
- Il est recommandé d'ajouter du carbonate de calcium dans le flacon de récupération de l'appareil pour neutraliser les solutions évacuées. Attention au bouchage éventuel du drain par le fluorure de calcium formé qui est insoluble.
- Tout le matériel utilisé dans les différentes manipulations de l'acide fluorhydrique doit être en plastique et si possible à usage unique. En effet, cet acide attaque le verre. Vérifier également l'absence d'impureté susceptible d'être diffusée par les flacons en plastique (surtout si les flacons sont teintés). En cas d'utilisation de tubes gradués, les placer toujours dans un portoir adapté pour éviter les risques de renversement.

Validation Méthode Analytique

Description de la méthode :

Avant validation sur un banc de génération, différents essais ont été réalisés sur des échantillons de silices amorphes pour mettre en solution la totalité de la prise d'essai. Cette étape a permis d'optimiser les quantités de réactif et leur utilisation. Ces données de validations sont détaillées dans les informations complémentaires. Différents types de silices ont été testés.

Les générations sont réalisées sous sorbonne avec un banc de génération Vortex schématisé ci dessous.



Paramètres de génération utilisés :

Vortex : 1800 tr/min.

Temps de génération de 60 à 100 s, répété plusieurs fois pour un même échantillon (même cassette) pour avoir des charges différentes sur les supports de collecte.

Nettoyage entre chaque génération.

Humidité : Les premiers essais de génération ont été réalisés avec des taux d'humidité de 50 % et 20 % mais l'agglomération des poudres de silice ne permettait pas des générations optimales. Les générations ont donc été poursuivies sans humidité.

Avant utilisation pour les générations, les échantillons de silice, très hygroscopiques, ont été conditionnés dans une enceinte climatique à 50°C pendant 24h, puis placés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

Réponse analytique - linéarité :

Les analyses réalisées ont mis en évidence l'intérêt de l'utilisation de l'étalon interne, yttrium, pour la correction des effets de matrices lors des analyses.

Taux de récupération

Quatres poudres de silices amorphes ont été utilisées pour la réalisation des générations.

Entre chaque génération un nettoyage du circuit du banc de génération a été réalisé, la poudre formant des agglomérats qui perturbent les générations.

Pour les prélèvements, les quantités récupérées sur les supports de collecte sont déterminées par pesée. Les éventuels dépôts sur les parois ne sont pas pris en compte.

Après pesée, les supports de collecte sont minéralisés en suivant le protocole décrit dans la méthode, rappelée ici :

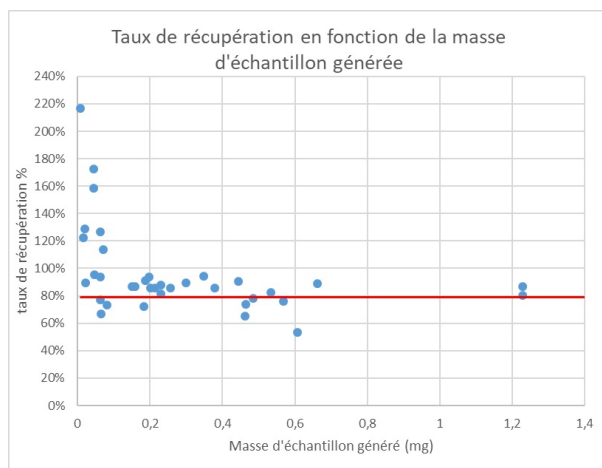
Placer le support PVC dans un tube en Teflon avec 5 mL d' HNO_3 . Réaliser l'attaque à chaud à l'UltraWAVE. Après le cycle de chauffage et refroidissement à 60°C, transvaser la solution dans un tube en polypropylène (ou PE) et ajouter 0,025 mL d'HF dans l'échantillon encore chaud et agiter légèrement.

Le lendemain, avant analyse, ajouter 2 mL d' H_2O_2 et jauger les tubes à 20 mL avec de l'eau ultrapure.

La complexité des générations, avec des poudres très électrostatiques et la formation d'agglomérats pendant la génération, ne permet pas de valider la méthode selon le guide méthodologique pour la détermination des taux de récupération (ou rendements R).

Le tableau et le graphique ci dessous résumant les résultats obtenus en comparant les pesées aux concentrations déterminées par analyse chimique.

Type de silice	Pech (mg)	R en SiO ₂	Type de silice	Pech (mg)	R en SiO ₂	Type de silice	Pech (mg)	R en SiO ₂
Aerosil 200F	0,0152	123 %	Tixosil	0,2012	86 %	Aerosil 150	0,19647	94 %
Aerosil 200F	0,0084	217 %	Tixosil	0,2131	86 %	Aerosil 150	0,18387	72 %
Aerosil 200F	0,0191	129 %	Tixosil	0,1509	87 %	Aerosil 150	0,23087	82 %
Aerosil 200F	0,2992	90 %	Tixosil	0,2305	88 %	Aerosil 150	0,53327	83 %
Aerosil 200F	0,2565	86 %	Tixosil	0,0448	173 %	Aerosil 150	0,46347	74 %
Aerosil 200F	0,0621	77 %	Tixosil	0,0718	114 %	Aerosil 150	0,46197	65 %
Aerosil 200F	0,0213	89 %	Tixosil	0,0469	95 %	Aerosil 150	0,48497	78 %
S-5380	0,0818	74 %	Tixosil	0,0652	67 %	Aerosil 150	0,15817	87 %
S-5380	0,0629	94 %	Tixosil	0,0453	158 %	Aerosil 150	0,37787	86 %
S-5380	0,3489	95 %	Tixosil	0,0636	127 %	Aerosil 150	0,44327	91 %
						Aerosil 150	0,18807	91 %
						Aerosil 150	0,66177	89 %
						Aerosil 150	0,56727	76 %
						Aerosil 150	0,60707	53 %
						Aerosil 150	1,22917	80 %
						Aerosil 150	1,22917	87 %



Conclusion :

Les résultats donnent un rendement moyen de 80 %, défini par la ligne rouge, avec un CV de 24 % pour des quantités collectées sur le support de 0,15 à 1,2 mg.

Les quantités générées les plus faibles donnent des rendements parfois très élevés, la méthode sera donc retenue uniquement sur la gamme de quantité collectée de 0,15 à 1,2 mg/support de collecte.

Informations complémentaires

Influence de l'acide fluorhydrique et du peroxyde d'hydrogène

La mise en solution de la silice, très réfractaire aux acides les plus couramment utilisés, nécessite plusieurs étapes d'optimisation. Seul l'acide fluorhydrique (HF) dissout totalement la silice mais cette réaction entraîne la formation de SiF₄ gazeux qui peut s'évaporer. Il est donc important d'optimiser les conditions de minéralisation des échantillons.

Ces premiers essais ont été réalisés sur une poudre de silice amorphe (référence S-5380, fumed 0,011μ).

Dans un premier temps des essais de minéralisation à l'UltraWAVE avec seulement de l'acide nitrique ont été réalisés mais la minéralisation des échantillons restait incomplète.

Ordre d'ajout des réactifs :

L'ordre d'ajout des réactifs a une influence sur les taux de recouvrement déterminés par l'analyse chimique réalisée après mise en solution de prise d'essai de poudre de silice sans support de collecte.

Des quantités de 1,2 à 2,6 mg de poudre de silice ont été pesées directement dans les tubes permettant la mise en solution avec l'UltraWAVE.

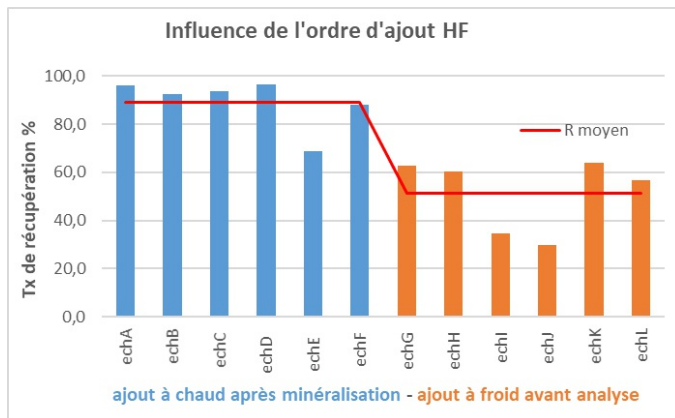
Préparation des échantillons :

- échantillons A à F :
 - Ajout de 5 mL d' HNO_3 .
 - Minéralisation à l'UltraWAVE selon le programme défini dans la méthode.
 - Ajout de 0,025 mL d'HF dans l'échantillon encore chaud, juste après leur sortie de l'UltraWAVE.
- échantillons G à L :
 - Ajout de 5 mL d' HNO_3
 - Minéralisation à l'UltraWAVE selon le programme défini dans la méthode.
 - Ajout de 0,025 mL d'HF avant analyse, dans l'échantillon refroidi.

Le graphique ci dessous montre l'importance de l'ordre d'ajout des réactifs.

Conclusion :

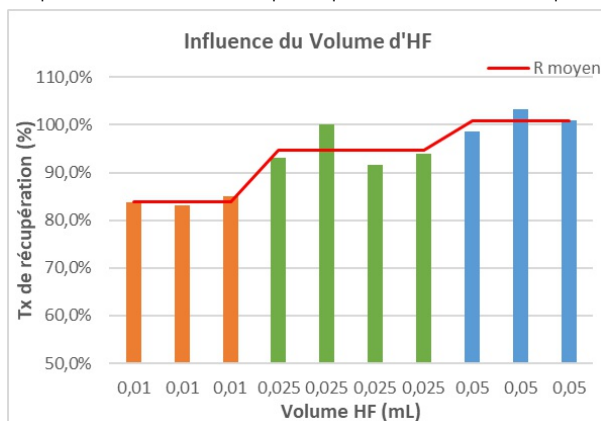
L'ajout d'acide fluorhydrique à chaud est plus efficace, avec un taux de récupération moyen (ou rendement R) de 90 % (CV 12 %), alors que dans la configuration de l'ajout à froid, ce dernier est de 51 % (CV 30 %).



Influence de la quantité d'HF

La mise en solution avec HNO_3 puis ajout à chaud d'HF a été retenue pour la suite de ces essais.

Des essais de minéralisation ont été réalisés sans HF, mais la mise en solution était incomplète. Trois volumes d'HF ont été testés pour des quantités de silices de 1 à 1,8 mg. Si les quantités d'HF utilisées sont plus importantes, les taux de récupération chutent énormément avec la formation de SiF_4 gazeux.



Conclusion :

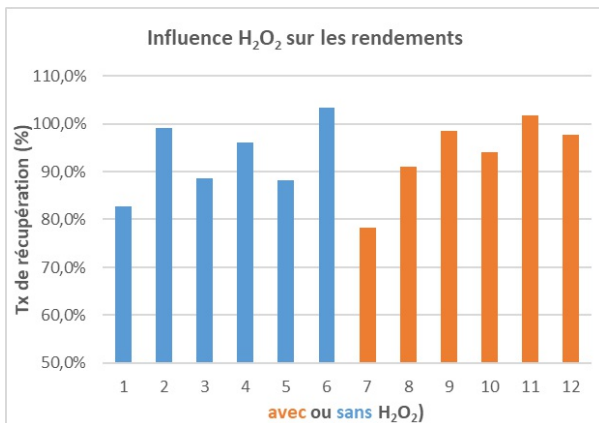
A partir de 0,025 mL d'HF dans l'échantillon, le taux de récupération moyen (R) est de 95 % (CV 4 %). Un ajout de 0,05 mL d'HF pourrait également convenir avec un rendement de 101 % (CV 2,4 %). Afin de limiter le risque de formation de SiF_4 , le rapport silicium sur fluor doit être le plus faible possible, tout en étant efficace. Dans cet objectif, la valeur à 0,025 mL a été retenue pour la suite des essais, les générations étant réalisées pour des quantités collectées plus faibles.

Influence de l'ajout d' H_2O_2 sur les rendements

Les quantités d'échantillons pesées sont de 1,3 à 3,1 mg.

Rappel des conditions de mise en solution :

- 5 mL d' HNO_3 , minéralisation à l'UltraWAVE, ajout de 0,025 mL d'HF à chaud et ajout ou non d' H_2O_2 avant analyse.



Conclusion :

L'H₂O₂ permet d'obtenir des rendements supérieurs à 90 % pour la majorité des échantillons (sauf éch 7). Sans H₂O₂, la moitié de échantillons donnent des rendements inférieurs à 90 %.

Aucune différence n'a été remarquée en fonction des variations de masse d'échantillons traités.