

DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ TOTALE D'ÉCHANGE DES ARGILES PAR UNE MICROMÉTHODE

par

J. SUSINI *

avec la collaboration technique de N. Ossamba **

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Le principe appliqué est le même que pour la détermination de la capacité totale d'échange des sols : saturation par un sel d'ammonium, dosage des ions ammonium déplacés.

Mais dans le cas des argiles, des aménagements sont nécessaires du fait que l'on dispose toujours de faibles quantités de matière. Aux méthodes par percolation quelquefois employées (2), mais difficiles de mise en œuvre, nous avons préféré la méthode par centrifugation, présentant l'avantage que toutes les manipulations se font dans un même tube, ce qui supprime les risques de perte.

Le point faible des microméthodes reste le dosage de l'ammonium déplacé. Il s'agit en effet de déterminer de petites quantités d'élément et comme cela nécessite la mise en œuvre d'une méthode à la fois sensible et surtout très reproductible, nous avons laissé de côté la distillation préférant un dosage colorimétrique. Nous avons envisagé l'excellent dosage de LUBOCHINSKY et ZALTA (7) mais il est trop sensible, et oblige à de fortes dilutions, amenant l'emploi de grands coefficients de multiplication. Nous nous sommes arrêtés au dosage par le réactif de NESSLER ; mais dans ce cas, le dosage ne présente toutes ses qualités que lorsque le milieu ne contient plus que l'élément à doser. Pour arriver à ce résultat, le meilleur procédé nous a semblé être l'extraction par la méthode SCHLOESING (9) ou CONWAY (5) par microdiffusion, à laquelle nous avons amené quelques modifications inspirées des travaux de BLACHERÉ et FERRY (1).

* Jean SUSINI, chef du laboratoire des sols, ** Nicolas OSSOMBA, aide-technique au laboratoire des sols, de l'Institut de Recherche Scientifique du Cameroun, B.P. 193, Yaoundé.

Réactifs nécessaires

- 1 - Solution d'Acétate d'Ammonium normal, ajustée à pH 7 (77 g par litre de sel pur)
- 2 - Solution de Chlorure de Sodium à 10 % dans HCl, 0,005 N
- 3 - Alcool neutre, à 95 %
- 4 - Réactif de NESSLER, préparé comme suit :
dissoudre ensemble 45,5 g d'Iodure mercurique et 35 g d'Iodure de Potassium, dans le minimum d'eau
d'autre part, dissoudre 112 g de Potasse dans environ 500 cc d'H₂O, après refroidissement, mélanger les Iodures et la solution de Potasse, compléter à 1000 cc.
- 5 - Solution étalon de Sulfate d'Ammonium pur pour analyse, à 1,945 g litre, soit à 500 P d'NH₃ par cc.
- 6 - Solution alcaline de CONWAY :
Solution saturée de Carbonate de Potassium - 3 parties
Solution de Potasse à 40 % - 1 partie.

Technique

a) Échange

Une prise d'essai d'argile, de 20 mg est mise dans un tube à centrifuger de 25 cm³ de capacité.

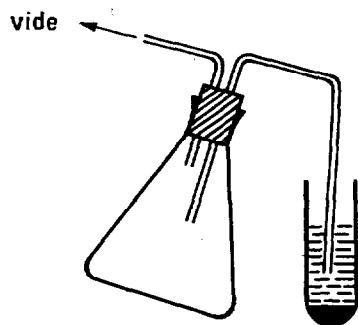


Fig 1

- ajouter 15 cm³ de solution d'acétate d'ammonium (sol. 1),
- mettre soigneusement l'argile en suspension,
- laisser en contact une nuit,
- le lendemain, centrifuger et siphonner le liquide clair surnageant en se servant du dispositif figure 1,
- remettre l'argile en suspension dans 5 cm³ d'alcool à 95° (introduire l'alcool avec une pipette dont on dirigera le jet vers le dépôt d'argile,
- centrifuger et siphonner comme précédemment, faire 3 lavages identiques.

Il est bon de vérifier si le dernier lavage donne une réaction avec le réactif de NESSLER.

- après le dernier siphonnage, introduire 5 cm³ de solution de Chlorure de Sodium à 10 %, mettre l'argile en suspension, laisser en contact une nuit. Ensuite, centrifuger.

b) Extraction

Prélever 1 et 2 cm³ du liquide clair surnageant - les mettre chacun dans un erlenmeyer moyen de 500 cm³ (fig. 2). Puis :

- 4 et 3 cm³ de solution de Chlorure de Sodium à 10% et 5 cm³ d'eau (pour faire un volume total de 10 cc),
- introduire 0,8 cm³ de solution alcaline de CONWAY,
- boucher rapidement avec le dispositif constitué par un bouchon de caoutchouc n° 28, traversé par un tube de verre de 8 mm de \varnothing terminé par une boule de 2 cm de \varnothing ,

Avant de boucher, cette boule aura été trempée dans une solution N d'acide sulfurique (veiller à ce que la boule soit suffisamment égouttée pour éviter ultérieurement de perdre une goutte).

La solution d'acide sulfurique n'a besoin d'exister que sous forme d'un mince film à la surface de la boule (il peut être utile de laver la boule au mélange sulfo-chromique).

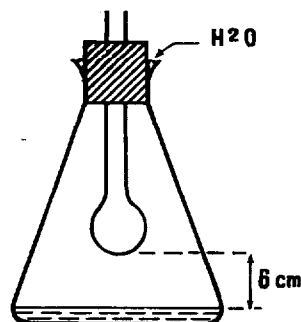
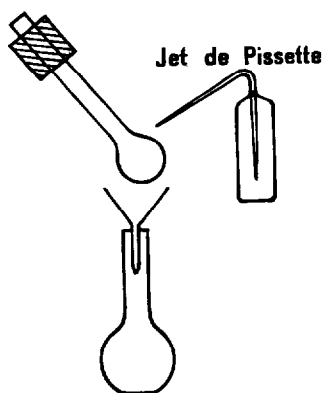


Fig 2



Réculte de l'NH₃ diffusé

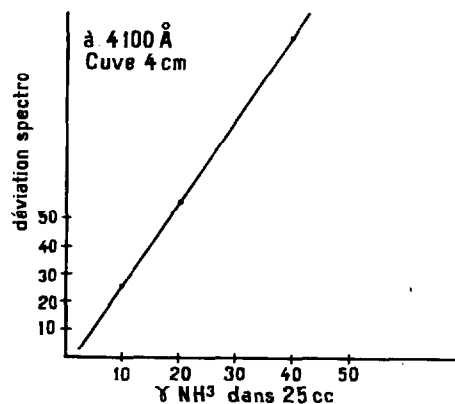
Fig 3

- améliorer l'herméticité en versant un peu d'eau dans la rigole formée entre le bouchon et les bords de l'erlenmeyer,
- agiter-légèrement,
- laisser en repos 48 heures (limite de sécurité),
- après ce temps, ouvrir les erlenmeyer, avec précaution, sortir la boule, en évitant de toucher les parois de la fiole,
- amener la boule au-dessus d'un petit entonnoir coiffant une fiole jaugée de 25 cm³,
- entraîner l'ammoniaque diffusé, fixé par l'acide sulfurique normal, par un jet de pissette, rincer bien toutes les parties de la boule (fig. 3),

c) Colorimétrie

- mettre dans la fiole jaugée de 25 cm³ contenant le rinçat de la boule, 0,8 cm³ de réactif de NESSLER,
- compléter à 25 cc avec de l'eau distillée,
- mesurer la densité optique, après 10 minutes, avec un spectrophotomètre réglé à 4100 Å (avec une cuve de 4 cm d'épaisseur).

La courbe étalon construite dans les mêmes conditions, à une pente d'environ 50°, elle s'étend de 6% à 55% de NH₃ dans 25 cc.



Justification de la méthode

Dans le but d'étudier la précision et la reproductibilité de la méthode, nous avons fait deux séries de déterminations obtenues par micro-diffusion, dans les mêmes conditions que précédemment.

D'une part, nous avons groupé les chiffres relatifs au spectrophotomètre pour suivre les variations de lecture de l'appareil, d'autre part nous avons déterminé la concentration correspondante en %, à partir d'une courbe étalon construite sans diffusion.

Nous opérons sur quinze solutions, contenant chacune 19,2% de NH₃.

| N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Déviat. spectro. | 55,0 | 55,5 | 54,5 | 55 | 55,5 | 55,5 | 56 | 55 | 54,5 | 55 | 55,2 | 54,5 | 54,5 | 54,2 | 56,5 |
| Ecarts par rapport à la moyenne | -0,1 | +0,4 | -0,6 | +0,1 | +0,4 | -0,4 | -0,9 | -0,1 | -0,6 | -0,1 | -0,1 | -0,1 | -0,6 | -1,1 | +1,4 |

Ce qui donne un écart type de 0,65

Le chiffre de lecture est vrai, avec 95% de chances, à $55,1 \pm 1,4$, ce qui donne sur la courbe étalon une concentration en NH₃, comprise entre 19,6% et 18,6% (pour 19,2% introduits). Noter qu'avec une prise de 2 cc, correspondante à 8 mgm d'argile, nous avons un résultat compris entre 14,4 et 13,7 meq. pour 100 g

Nous avons opéré de la même façon avec une prise de 12,8% de NH₃ :

| N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---------------------------------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Déviat. spectro. | 35,5 | 36 | 35 | 34,5 | 37 | 35 | 36 | 35,5 | 36 | 35,5 | 36,5 | 36 | 35 | 36,5 | 35 |
| Ecarts par rapport à la moyenne | -0,1 | +0,4 | 0,6 | -1,1 | +1,4 | -0,6 | +0,4 | -0,4 | +0,4 | -0,1 | +0,9 | +0,4 | -0,6 | +0,9 | -0,6 |

| N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---------------------------------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Déviat. spectro. | 35,5 | 36 | 35 | 34,5 | 37 | 35 | 36 | 35,5 | 36 | 35,5 | 36,5 | 36 | 35 | 36,5 | 35 |
| Écarts par rapport à la moyenne | -0,1 | +0,4 | 0,6 | -1,1 | +1,4 | -0,6 | +0,4 | -0,4 | +0,4 | -0,1 | +0,9 | +0,4 | -0,6 | +0,9 | -0,6 |

Ce qui donne un **écart type de 0,7**

Le chiffre de lecture est vrai, avec 95 % de chances à $35,6 + 1,4$, ce qui donne sur la courbe étalon une concentration en NH_3 , comprise entre 12,7 γ et 12,4 γ (pour 12,8 γ introduits).
 Noter qu'avec une prise de 2 cc, correspondante à 8 mmg d'argile, nous avons un résultat compris entre **9,33 et 9,11 meq. pour 100 g**

Résultats obtenus sur les échantillons d'argile

Pour un même échantillon, nous avons fait plusieurs dosages. Les résultats sont comparés à ceux donnés par une macrométhode (2 g d'argile et distillation par appareil Kjeldahl).

Résultats en milliéquivalents pour cent grammes.

| Echantillons | microméthode 20 mg | macrométhode 2 g | moyenne micro | moyenne macro |
|--------------|------------------------------|---------------------|------------------|------------------|
| DF 151 | 38,8 - 38,9 - 38,9 | 40 - 41 - 39 | 38,8 | 40 |
| NGB 12 | 15,6 - 14,7 - 14,4 | 14,2 - 13 - 15 | 15 | 14,1 |
| NGB 22 | 12,9 - 12,5 - 13,8 | 13 - 13,8 - 14,3 | 12,9 | 13,7 |
| BER 252 | 9,1 - 8,2 - 9,1 - 9,1 8,1 | 8 - 7,5 - 9 | 8,7 | 8,1 |

Les caractéristiques de ces échantillons sont :

| | |
|----------------|--|
| DF 151 | vertisols hydromorphes (0-10 cm) Plaine du Logone, Nord Cameroun |
| BER 252 | sol ferrallitique rouge (10-20 cm) Région de Bertoua |
| NGB 12 | sol ferrallitique rouge sous savane (50 cm) Nanga-Eboko |
| NGB 22 | sol ferrallitique rouge sous forêt (50 cm) Nanga-Eboko |

Conclusion

Dans cette étude, nous avons, avant tout, recherché une méthode nécessitant une faible prise d'essai et permettant un travail de grande série, avec une précision satisfaisante et une bonne reproductibilité.

En manipulant sur de faibles quantités, les réactions sont plus vites totales et les rinçages à l'alcool pour éliminer l'acétate d'ammonium plus sûrs.

Avec quelques précautions supplémentaires, il serait aisé de faire des déterminations sur des prises d'essai très réduites, de l'ordre de 1 ou 2 mg.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BLACHERE (H.), FERRY (P.) - Dosage de l'azote minéral dans les sols par microdiffusion. *Ann. Agron.*, 1957, 8, 1, p.111-118.
- 2 - BLAKEMORE (L.C.), METSON (A.J.) - Microdetermination of cation exchange capacity and total exchangeable bases. *Soil Sci.*, 1960, 89, 4, p.202-208.
- 3 - BOLTZ (D.F.) - Colorimetric determination of non metals. 1958, *Interscience Public.*, New-York.
- 4 - CHARLOT (G.) - Dosages colorimétriques des éléments minéraux. *Masson*, Paris, 1961, 2^oédit.
- 5 - CONWAY (E.J.) - Microdiffusion analysis and volumetric error. London, 1962, 5^o édit.
- 6 - LANGE (B.) - Analyse colorimétrique. *Dunod*, Paris, 1947.
- 7 - LUBOCHINSKY (B.), ZALTA (J.B.) - Microdosage colorimétrique de l'azote ammoniacal. *Bull. Soc.chim.biol.*, 1954, 36, 9, p.1363-1366.
- 8 - MACKENZIE (R.C.) - A micromethod for determination of cation-exchange capacity of clay. *J. Colloid.Sc.*, 1951, 6, p.219-222.
- 9 - SCHLOESING (Th.) - *Ann. Chim. Phys.*, 1851, 31, 153.