

*Notice technique*

## **MÉTHODE DE DOSAGE PAR SPECTROGRAPHIE D'ARC DES ÉLÉMENTS-TRACES TOTAUX DANS LES SOLS ET LES ROCHES**

J. SUSINI\*

Avec la collaboration technique de R. TATOU

### **RÉSUMÉ**

*Description d'une méthode d'analyse permettant de travailler dans un milieu riche en fer, aluminium et titane. Application ou dosage des éléments trace : Cu, Zn, Co, V, Cr, Mo, Ni dans les sols ferrallitiques.*

### **ABSTRACT**

*A description of a method of analysis of an environment in which there is abundant iron, aluminium and titanium. The application and dosage of trace elements (Cu, Zn, Co, V, Cr, Mo, Ni) in ferallitic.*

---

\* Anciennement Chef du laboratoire de Pédologie de l'ORSTOM au Cameroun, Yaoundé. Actuellement chef du laboratoire des sols du Service des Études Scientifiques. Alger.

## PLAN

### INTRODUCTION

1. APPAREILLAGE EMPLOYÉ
  - 1.1. Le spectrographe
  - 1.2. Le système d'excitation
  - 1.3. Le densitomètre
2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS
  - 2.1. Extractions des éléments traces du sol
  - 2.2. Séparation du fer
  - 2.3. Séparation des éléments traces de Al et Ti
  - 2.4. Concentration selon la méthode de Mitchell
3. PRÉPARATION DES ÉLECTRODES
4. RÉGLAGES ET PRISE DU CLICHÉ
5. DÉVELOPPEMENT ET INTERPRÉTATION DES PLAQUES
6. EXPRESSION DES RÉSULTATS
  - 6.1. Calculs des concentrations
  - 6.2. Précision des résultats
7. CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

## INTRODUCTION

Pour pouvoir entreprendre l'inventaire des éléments traces totaux des sols du Cameroun, il fallait en premier lieu étudier la mise au point d'une méthode analytique permettant de travailler en milieu très riche en fer, en aluminium et en titane.

Les séparations par précipitation, si elles sont simples présentent le risque d'entraînement dans les précipités volumineux de fer et d'aluminium.

Les séparations par réactifs organiques, ou bien sont trop sélectives et nécessitent une manipulation par élément, ou sont plus universelles, mais entraînent toujours le fer et l'aluminium rendant les précipités inutilisables.

Après différents essais, la méthode suivante a été adoptée : en premier lieu séparation du fer par extraction liquide/liquide avec un réactif suffisamment efficace pour extraire rapidement et quantitativement des quantités importantes de fer, sans toucher aux éléments traces. L'acétate d'isoamyle moyennant certaines précautions, répondait exactement à ces conditions. Ensuite, le milieu ne contenant plus que de l'aluminium et du titane comme éléments majeurs et les éléments traces, extraire quantitativement ceux-ci avec un réactif organique ne touchant pas à l'aluminium et au titane ; l'emploi du dithiocarbamate de pyrolidine et d'ammonium et du diéthylthiocarbamate de sodium donnait dans ce sens des résultats satisfaisants.

Dans ce premier travail les éléments Cu, Zn, Co, V, Cr, Mo, Ni ont été dosés, mais la méthode permet d'étendre les dosages à une quinzaine d'autres éléments.

## **1. APPAREILLAGE EMPLOYÉ**

### **1.1. Le spectrographe**

Il s'agit d'un appareil classique, le Médium quartz de la maison Hilger Watts, donnant un spectre étendu sur 21 cm pour la région 200 à 1 000 nm. L'enregistrement se fait par photographie sur plaque 9 × 24 (6 spectres par plaque). La lumière de l'arc est envoyée directement sur la fente d'entrée, sans système optique intermédiaire ; un secteur tournant à 7 échelons de raison 2, tourne devant la fente.

### **1.2. Le système d'excitation**

Le courant continu qui alimente l'arc est fourni par un générateur tournant du type Dynamo compound donnant 120 V aux bornes avec une intensité de 21 A. Un tel appareillage a l'avantage, du fait de son inertie, d'être pratiquement insensible aux variations du courant d'alimentation.

Le courant est ajusté à l'aide d'un rhéostat monté en série sur le circuit ; il est possible de régler l'intensité à 0,1 A près.

### **1.3. Le densitomètre**

C'est un appareil fabriqué par la Société Générale d'Optique à Paris. L'organe sensible est une cellule à couche d'arrêt directement connectée à un galvanomètre, la stabilisation de la lampe d'éclairage est assurée en l'alimentant par des accumulateurs montés en tampon avec un chargeur oxy-métal.

## **2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS**

### **2.1. Extraction des éléments traces du sol**

L'échantillon de terre a été prélevé avec précautions, séché à l'air libre, broyé et tamisé à 2 mm

sur toile de nylon. L'extraction se fait par traitement à l'acide chlorhydrique bouillant, cette méthode, très rapide pour un travail en série, fournit des résultats peu différents de ceux obtenus par fusion alcaline.

Afin d'avoir des solutions plus faciles à traiter par la suite, la matière organique a été détruite, avant l'extraction acide, par traitement en milieu humide avec de l'eau oxygénée. Des essais de destruction par calcination à 450 °C ont montré des pertes sensibles pour les éléments Cu, V, Zn.

#### MODE OPÉRATOIRE

— La prise d'essai de 5 g de terre est mise dans un béccher de 250 cm<sup>3</sup> avec 20 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 55 volumes. Laisser une nuit, à 80 °C sous verre de montre. Retirer le verre de montre, et laisser évaporer jusqu'à consistance pâteuse.

— Ajouter 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique P.A. Couvrir d'un verre de montre, et maintenir à l'ébullition 6 heures, en rajoutant, le cas échéant de l'acide.

— Filtrer, laver sur filtre à l'eau chaude acidulée.

— Le filtrat est évaporé à sec.

— Reprendre par 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 8 N.

— Filtrer à nouveau et laver sur filtre la silice insolubilisée.

— Le filtrat évaporé à sec est repris, sous verre de montre, par 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique pur : cette reprise est nécessaire pour amener l'extrait en milieu acide concentré (environ 12 N).

#### 2.2. Séparation du fer (TEICHER et GORDON, 1951 — WELLS et HUNTER, 1948)

En milieu acide concentré, l'extraction par l'acétate d'isoamyle enlève environ 99,8 % du fer, avec une efficacité telle que trois ou quatre extractions de 15 cm<sup>3</sup> permettant d'éliminer 3 à 4 g de fer. Mais dans ces conditions, nous constatons que le molybdène était partiellement extrait. Cette difficulté a été écartée en utilisant un solvant préalablement enrichi en molybdène, à une concentration telle que le solvant saturé n'extrait pas et ne cède pas cet élément à la solution.

L'enrichissement de l'acétate d'isoamyle se fait en agitant, dans une ampoule à décantation, 100 cm<sup>3</sup> de solvant avec 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 12 N, contenant 400  $\gamma$  de Mo.

#### MODE OPÉRATOIRE

— A l'extrait débarrassé de la silice, et en milieu HCl concentré, ajouter 2 à 3 gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes.

— Transvaser quantitativement dans une ampoule à décantation.

— Ajouter 20 cm<sup>3</sup> d'acétate d'isoamyle enrichi en Mo, agiter 10 minutes, laisser se séparer les couches, la supérieure est très colorée.

— Soutirer la couche inférieure, la recueillir, et rejeter la couche d'acétate d'isoamyle

— Refaire une nouvelle extraction, avec 15 cm<sup>3</sup> de solvant.

— Poursuivre jusqu'au moment où la couche supérieure reste incolore (en général 3 à 4 extractions suffisent).

— La solution chlorhydrique débarrassée du fer est concentrée au bain de sable jusqu'à disparition d'odeur de solvant.

### 2.3. Séparation des éléments traces de Al et Ti (KOCH et DEDIC, 1957 — CARRITT, 1953 — POHL, 1954 — BODE, 1954).

#### RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- Citrate d'ammonium à saturation
- Ammoniaque pure
- Solution de dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium\* à 6 % dans l'eau
- Solution de diethyldithiocarbamate de sodium\* à 5 % dans l'eau
- Solution de dithizone à 0,01 % dans le chloroforme.

#### MODE OPÉRATOIRE

La solution chlorhydrique concentrée et débarrassée des traces d'acétate d'isoamyle est additionnée de 10 cm<sup>3</sup> de citrate d'ammonium, le pH est ajusté à 3,5-4.

- Transvaser en ampoule à décantation
- Extraire avec 5 cm<sup>3</sup> de solution diethyldithiocarbamate de sodium et 15 cm<sup>3</sup> de chloroforme.
- Poursuivre les extractions jusqu'au moment où la couche chloroformique est incolore.
- Faire une nouvelle extraction, au même pH, avec 2 cm<sup>3</sup> de solution de dithiocarbamate de pyrrolidine et 15 cm<sup>3</sup> de chloroforme (1 extraction suffit).
- Les extractions chloroformiques sont réunies.
- La solution est alors ajustée à pH 8-9.
- Extraire avec 2 cm<sup>3</sup> de solution de diethyldithiocarbamate de sodium et 15 cm<sup>3</sup> de solution chloroformique de dithizone (1 extraction). Cet extrait est joint aux précédents.
- Transvaser dans des béciers de 250 cm<sup>3</sup> ; on élimine complètement le chloroforme par évaporation.
- Ajouter 2 à 3 cm<sup>3</sup> d'eau, couvrir d'un verre de montre, chauffer légèrement sur bain de sable.
- Ajouter 1 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique fumant pour détruire les composés organiques des métaux-traces.
- Amener à sec, ajouter ensuite 15 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Cette solution est transvasée quantitativement dans des erlenmeyers de 250 cm<sup>3</sup>.

### 2.4. Concentration selon la méthode de Mitchell (1948)

Cette opération va permettre de concentrer les éléments traces dans un support d'alumine contenant l'étalon interne (fer).

---

\* Voir en annexe la méthode de préparation de ces réactifs.

### RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- Solution de fer à 2 mg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par  $\text{cm}^3$ .
- Solution d'aluminium à 20 mg d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par  $\text{cm}^3$
- Solution de 8-hydroxyquinoléine à 5 % dans l'acide acétique 2 N.
- Solution fraîchement préparée de thionnalide à 1 % dans l'acide acétique pur.
- Solution fraîchement préparée de tannin à 10 % dans l'acétate d'ammonium 2 N.
- Solution d'acétate d'ammonium 2 N.

### MODE OPÉRATOIRE

La solution en erlenmeyers est additionnée de 1  $\text{cm}^3$  de solution de fer, 2  $\text{cm}^3$  de solution d'aluminium et 10  $\text{cm}^3$  de solution de 8-hydroxyquinoléine.

- Ajuster le pH, avec de l'ammoniaque, jusqu'à virage vert émeraude de la solution.
- Ajouter alors, 30  $\text{cm}^3$  d'acétate d'ammonium 2 N, 2  $\text{cm}^3$  de tannin, 2  $\text{cm}^3$  de thionnalide, 4  $\text{cm}^3$  d'ammoniaque pure (pour neutraliser l'acide amené par la thionnalide).
- Agiter 20 minutes.
- Laisser reposer une nuit ; le lendemain, filtrer sur filtre sans cendres, laver le précipité avec un peu d'eau, et faire sécher à l'étuve le précipité avec son filtre.
- Calciner à 450 °C jusqu'à cendres blanches.

Les cendres obtenues précédemment sont pesées ( $\neq$  de 50 mg) et additionnées, de trois fois leur poids, du tampon spectral constitué de :

$\text{Al}_2\text{O}_3$  pur en poudre, 2 parties

Poudre de graphite, 1 partie.

On homogénéise 10 minutes, au mortier d'agate. La poudre est ensuite mise en tube, elle servira à bourrer les électrodes.

### 3. PRÉPARATION DES ÉLECTRODES

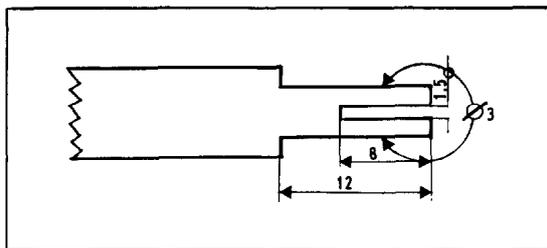


FIG. 1. — Cotes de taille en mm.

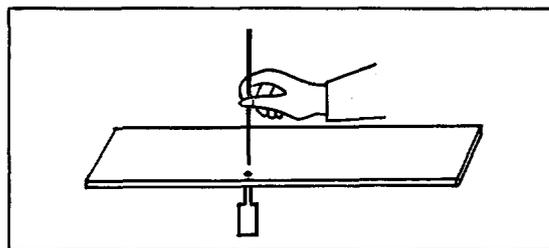


FIG. 2. — Bourrage d'une électrode.

Les électrodes sont taillées au tour d'horloger, à partir d'électrodes cylindriques « Carbone Lorraine » en graphite, qualité 207, diamètre 7 mm, longueur 120 mm.

On réalise quatre électrodes de 4 cm à partir des baguettes précédentes. Les cotes sont : (fig. 1)

Diamètre de la partie amincie : 3 mm  $\pm 0,1$

Longueur de cette partie : 12 mm

Diamètre du trou : 1,5 mm, profondeur : 8 mm.

Le bourrage des électrodes (fig. 2) se fait à l'aide d'un mandrin de verre de 1,4 mm de diamètre. Tasser légèrement après chaque addition de poudre. Cette opération doit être soigneusement faite si l'on veut éviter un déburrage dans l'arc.

#### 4. RÉGLAGE ET PRISE DU CLICHÉ

Le porte-électrode fixé sur un banc d'optique est situé à 50 cm de la fente du spectrographe. L'ouverture de la fente est réglée à 8  $\mu$ .

Le positionnement précis des électrodes est réglé en projetant leur image, à l'aide d'une lentille intermédiaire, sur un écran muni de repères.

— Le support de l'électrode contenant l'échantillon est refroidi par circulation d'eau.

— Une excitation anodique est utilisée.

— Les électrodes sont mises en court-circuit pendant 30 secondes, avec un courant de 5 A ; puis, elles sont écartées doucement jusqu'à avoir un intervalle de 1 cm : à ce moment, l'intensité est portée à 8,5 A. La pose dure 1 mn 30 s.

Dans ces conditions de travail, la stabilité est excellente, l'intensité ne varie pas pendant la pose de plus de 0,2 A. Pendant la combustion de l'échantillon, la différence de potentiel aux bornes de l'arc est de 45 V.

#### 5. DÉVELOPPEMENT ET INTERPRÉTATION DES PLAQUES

Les plaques employées sont de la marque Guilleminot « UV rapides » format 9 x 24. Elles sont développées 2'30", à 25-26 °C, dans le révélateur Kodak D 11 (un révélateur neuf par plaque).

Après fixage, lavage, séchage, les plaques sont « lues » au densitomètre. Les raies suivantes ont été choisies :

Eléments	En Å	Etalon Fer
Zn .....	3 345	3 196
Cu .....	{ 3 273	3 196
	{ 2 824	3 196
Ni .....	3 134	3 196
Cr .....	3 017	3 196
V .....	3 118	3 196
Mo .....	3 132	3 196
Co .....	2 424	2 447

## 6. EXPRESSION DES RÉSULTATS

### 6.1. Calculs des concentrations

Les densités optiques des raies sont exprimées en déviation de galvanomètre (déviation totale : 50 divisions).

Chaque raie est lue à tous les échelons : la déviation permet de calculer le rapport 50/ sur déviation, équivalent à  $\frac{I_0}{I}$ . Ce rapport sera utilisé, selon SEIDEL  $\left[ \log\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) \right]$ , pour construire les courbes fonction des concentrations, qui sont, dans ces conditions, des droites parallèles entre elles. Les écarts mesurés entre les droites des différentes concentrations et la droite de l'étalon fer vont permettre de construire la courbe : écarts/concentrations en ppm.

Ces écarts sont mesurés sur la droite passant par la densité Seidel 0,176, qui correspond à la partie la plus favorable de la caractéristique de réponse des plaques (voir exemple pour le nickel).

### 6.2. Précision des résultats

Dans ces conditions opératoires, la précision est sensiblement la même pour les éléments : cobalt, nickel, cuivre, molybdène, vanadium, chrome. L'erreur moyenne sur les concentrations en ppm est de 8-9 %.

Le dosage du zinc n'est pas satisfaisant. La sensibilité n'est pas bonne : cela est dû au fait que cet élément très volatil disparaît vite dans l'arc ; il serait nécessaire d'utiliser un tampon spectral plus conducteur, par exemple riche en lithium et sulfate de potassium.

Les intervalles de concentrations, sans dilution de l'échantillon et pour une prise de terre, au départ, de 5 g sont :

Cu à 3273	.....	2 à 15 ppm
Co à 2424	.....	2 à 30 ppm
Ni à 3134	.....	5 à 30 ppm
Mo à 3132	.....	1 à 30 ppm
V à 3138	.....	5 à 40 ppm
Cr à 3017	.....	5 à 50 ppm
Zn à 3345	.....	100 à 1 000 ppm

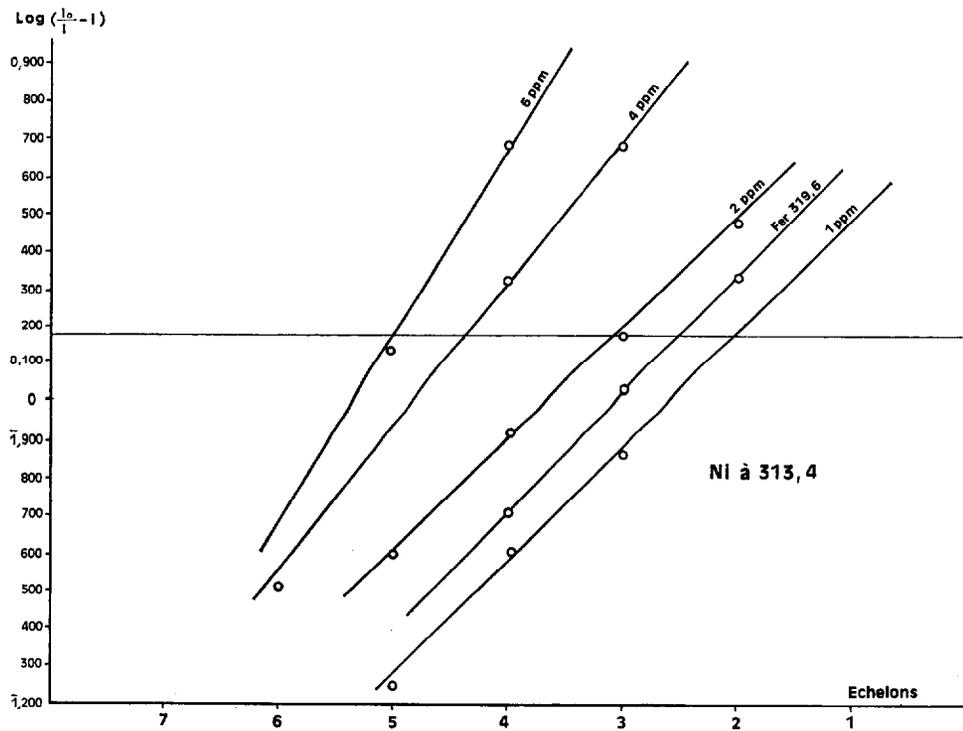
## 7. CONCLUSION

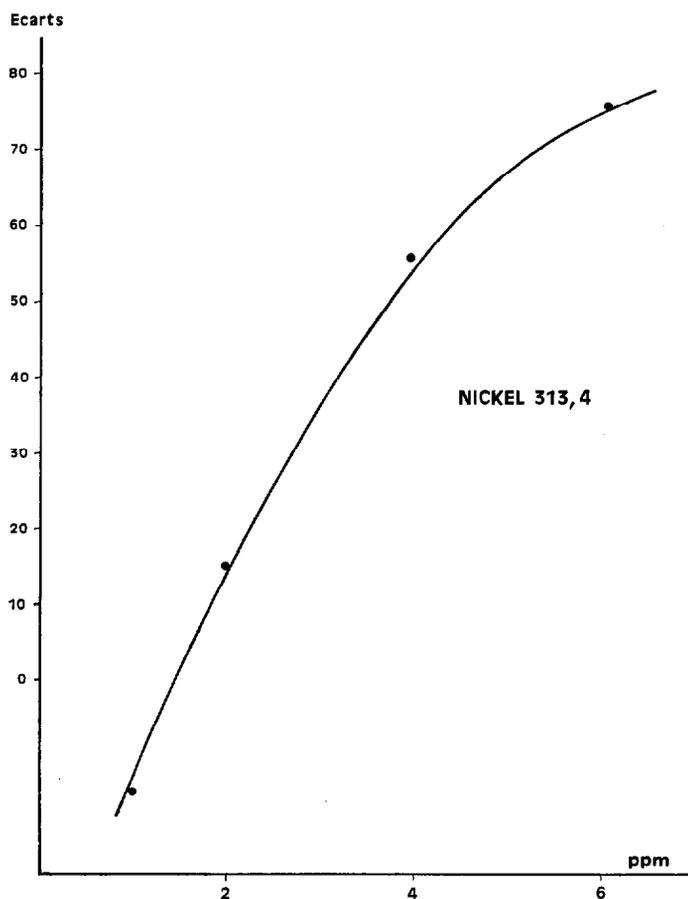
Dans le dosage des éléments-traces des sols, au stade de l'inventaire, il semble qu'il est plus intéressant d'accumuler un grand nombre de résultats, sur beaucoup d'éléments, plutôt que de rechercher une très grande précision. La méthode décrite a été mise au point dans cet esprit. Elle se prête bien au travail de routine et peut être étendue sans difficulté aux éléments Ag, Cd, Pd, Bi, Ga, In, Sn, Mn, Pb, Pt.

ANNEXE

VALEURS DE  $\log\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$  POUR  $I_0 = 50$

<i>I</i>		<i>I</i>		<i>I</i>		<i>I</i>		<i>I</i>	
8	0,720	18	0,247	28	897	38	491	48	006
9	0,658	19	212	29	857	39	447	49	003
10	602	20	176	30	819	40	397	50	0
11	549	21	139	31	785	41	322		
12	499	22	103	32	748	42	278		
13	453	23	068	33	707	43	204		
14	409	24	033	34	672	44	113		
15	367	25	0	35	623	45	041		
16	326	26	1,963	36	579	46	009		
17	287	27	1,929	37	544	47	007		





### Préparation du dithiocarbamate pyrolidine et d'ammonium (selon POHL)

45 cm<sup>3</sup> de pyrolidine pure sont dissouts dans environ 100 cm<sup>3</sup> d'alcool ethylique ; l'ensemble est mis dans un ballon refroidi par de la glace, et on adapte un réfrigérant à reflux.

Lorsque le refroidissement est suffisant, on ajoute par le canal du réfrigérant 3 fois 10 à 12 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone ; on agite, on ajoute 75,5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque 8 N. La réaction est immédiate ; les cristaux blancs sont essorés sur buchner et lavés à l'alcool ethylique glacé. Séchage sous vide. Le rendement est excellent. Le point de fusion est de 110-115 °C.

### Préparation du diéthylthiocarbamate de sodium

Peser 20 g de diéthylamine pure, soit 28,2 cm<sup>3</sup>, les mettre dans un ballon avec un peu d'eau ; refroidir dans la glace : ajouter 11 g de soude caustique préalablement dissoute dans un peu d'eau. Bien homogé-

néiser ; adapter un réfrigérant à reflux, refroidir ; ajouter par *petites portions*, par le canal du réfrigérant, 25 à 30 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone, agiter ; le produit se prend en masse ; essorer sur entonnoir de buchner. Les cristaux sont redissouts dans l'acétone et reprécipités par l'éther de pétrole. Très souvent un seul traitement de ce genre suffit pour avoir un produit pur ; le rendement est d'environ 60-70 %.

## BIBLIOGRAPHIE

- AHRENS (L.H.), TAYLOR (S.R.), 1961. — Spectrochemical Analysis. 2<sup>nd</sup> ed. Addison Wesley. Publ. co. Reading, Mass., 454 p.
- BODE (H.), 1954. — Systematic study of the use of diethyldithiocarbamate (DDTC) in analysis. I. Stability of the sodium salt and its extractability versus the pH of the solution. (Allemand) *Z. anal. chem.*, 142, pp. 414-423.
- CARRITT (D.E.), 1953. — Separation and concentration of trace metals from natural waters. *Anal. chem.*, t. 25, n° 12, pp. 1927-1928.
- CHICHILO (P.P.), SPECHT (A.W.), WHITTAKER (C.W.), 1955. — Determination of certain elements in agricultural limestones by group separation and spectrography. *Ass. off. agric. Chemists*, vol. 38, n° 4, pp. 903-912.
- FRAGOSO (M.A. Cancio), 1959. — Microéléments des sols de Angola. *Memorias da Junta de investigações do Ultramar*. za ser. n° 11, Lisboa, XVI, 239 p.
- GALATEANU (I.), FODOR (G.), CHIOTAN (K.), CRISTU (M.), 1964. — Optention de Fe 59 sans porteur. *Rev. roumaine Chim.*, t. 9, n° 10, p. 601.
- HERVIEU (J.), NALOVIC (L.J.), 1965. — Dosage des éléments cobalt, nickel, cuivre et zinc, et leur distribution dans quelques types de sols de Madagascar. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. III, fasc. 3 pp. 237-267.
- KHOPKAR (S.M.), DE (A.K.), 1960. — Rapid extraction of Iron (III) with. 2 - Thenoyltrifluoroacetone. *Ann. Chim. Acta*, 22, 3, pp. 223-228.
- KOCH (O.G.), DEDIC (G.A.), 1957. — Spectrographic trace analysis of textile-fiber ash after Pyrrolidinedithiocarbamate-Dithizone.
- McKAVENEY (J.P.), FREISER (H.), 1957. — Analytical solvent extraction fo molybdenum using acetylacetone. *Ann. Chem.*, vol. 29, n° 2, pp. 290-292.
- MITCHELL (R.L.), 1948. — The spectrographic analysis of soils, plants and related materiels. *Commonwealth bureau of soils. Tech. communic.*, n° 44. Harpenden, V, 184 p.
- NACHTRIEB (N.H.), CONWAY (J.G.), 1948. — The extraction of ferric chloride by isopropyl ether I.J. *Amer. Chem. Soc.*, vol. 70, n° 10, pp. 3547-3552.
- PINTA (M.), 1962. — Recherche et dosage des éléments traces. Dunod, Paris, XXX, 736 p.
- POHL (F.A.), 1954. — Methods for the spectrochemical detection of traces. III - Tests on stones and samples of soil. *Z. ann. Chem.*, 141, pp. 81-86.
- STEINBACH (J.F.), FREISER (H.), 1953. — Acetylacetone, in the dual role of solvent and reagent in extraction of metal chelates. *Ann. chem.* vol. 25, n° 6, pp. 881-884.
- STRASHEIM (A.), CAMERER (L.), 1955. — The spectrographic analysis of trace elements in plant materials. *South afr. chem. Inst.* vol. VIII, n° 1, pp. 28-38.
- TEICHER (H.), GORDON (L.), 1951. — Separation of Iron (III) form aluminum. *Ann. Chem.*, vol. 23, n° 6, pp. 930-931.
- WARING (C.I.), ANNELL (C.S.), 1953. — Semiquantitative spectrographic method for analysis of minerals, Rocks, and ores. *Ann. Chem.*, vol. 25, n° 8, pp. 1174-1179.
- WELLS (J.L.), HUNTER (D.P.), 1948. — Amyl acetate : asolvent for the separation of Iron in mettallurgical analysis. *Analyst.*, vol. 73, n° 862, pp. 671-673.