

NOTES TECHNIQUES

LABORATOIRE COMMUN
D'ANALYSES

N° 5

1993

LES MÉTHODES D'ANALYSE

Tome 1
Analyses de sols

Jean PETARD

Document de travail

NOTES TECHNIQUES

**LABORATOIRE COMMUN
D'ANALYSES**

N° 5

1993

LES MÉTHODES D'ANALYSE

**Tome 1
Analyses de sols**

Jean PETARD

ORSTOM

**L'INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE
POUR LE DÉVELOPPEMENT EN COOPÉRATION**

CENTRE DE NOUMÉA

© ORSTOM, Nouméa, 1993

/Pétard, J.

Les méthodes d'analyse. Tome 1. Analyses de sols

Nouméa : ORSTOM. Septembre 1993. 192 p.

Notes Tech.. : Lab. commun Anal. ; 5

Ø68ANASOL ; Ø20PHYCHI

METHODE D'ANALYSE ; PHYSIQUE DU SOL ; DOSAGE ; PHOSPHORE ; FER ; ANALYSE DE SOL ; MATIERE ORGANIQUE ; METAUX ; AZOTE ; CARBONE ; NICKEL ; CAPACITE ECHANGE

Imprimé par le Centre ORSTOM
Septembre 1993



TABLE DES MATIERES

PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOL	4
PHYSIQUE DU SOL	7
Humidité	7
Analyse granulométrique	8
Extraction des pF	21
pF sur membrane	24
Densité réelle	25
MATIERE ORGANIQUE	26
Azote	26
azote total	26
azote assimilable : N - NO ₃ ⁻ et N - NH ₄ ⁺	32
Carbone : <i>Méthode Walkley & Black</i>	44
pH	50
CALCAIRE TOTAL	52
COMPLEXE ECHANGEABLE	55
Extraction des bases échangeables	55
méthode pour sols ni salés, ni gypseux, ni carbonatés	55
méthode pour sols salés, carbonatés ou gypseux :	57
<i>méthode Tucker à pH 7,0</i>	
Dosage des bases par spectrométrie	60
Détermination de la capacité d'échange	70
méthode par saturation au chlorure de calcium	70
méthode par saturation au chlorure d'ammonium :	78
<i>méthode Tucker à pH 7,0</i>	
Aluminium échangeable	90
Manganèse échangeable	94
Manganèse facilement réductible	98
Nickel extractible par le DTPA à pH 5.3	102
Nickel extractible par le DTPA à pH 7.3	106

PHOSPHORE	110
Posphore total	110
extraction par fusion à la soude	110
extraction par l'acide nitrique	116
extraction par l'acide perchlorique	123
méthode gravimétrique	133
Phosphore assimilable	137
méthode OLSEN modifiée DABIN	137
méthode TRUOG	144
Rétention du phosphore	149
ANALYSE TOTALE	154
Perte au feu	154
Résidu insoluble (dans la soude) et silice	155
Métaux	158
aluminium, chrome, cobalt, cuivre, fer, manganèse, nickel.	158
Titane	171
dosage du fer par volumétrie	176
Alcalins et alcalino-terreux	179
FER LIBRE Méthode DEB	187
FER FERREUX (Fe ²⁺) dans les roches	194

PRÉAMBULE

Les Protocoles d'analyses décrivent de façon détaillée les différentes étapes des méthodes utilisées au Laboratoire du Centre ORSTOM de Nouméa. Ils ont été rédigés à l'attention des techniciens pour servir de référence, aussi longtemps que ces méthodes ne seront pas modifiées.

Ils ont été établis à partir des travaux et des méthodes mises au point par les chercheurs et chimistes qui se sont succédés à la direction du Laboratoire. Ces-méthodes ont été revues, corrigées, adaptées aux équipements actuels ou ont été développées récemment, pour répondre aux exigences des chercheurs.

La contribution des techniciens à la réalisation de ces Protocoles a été déterminante. Ce sont eux qui, par leurs critiques pertinentes, ont permis d'affiner les modes opératoires et d'améliorer les conditions de travail.

Sans eux un tel document n'aurait pas pu être réalisé.

PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOL

Le laboratoire reçoit les échantillons séchés à l'air. Lors de la réception des échantillons, comparer les références inscrites sur les sacs avec celles figurant sur la feuille de travail ; vérifier que tous les échantillons sont présents.

La préparation des échantillons est destinée à séparer la terre fine (ensemble des particules inférieures à 2.00 mm) des graviers. Il faut donc réduire les mottes sans briser ni émousser les graviers.

1 - APPAREILS

- Passoire à trous ronds Ø 2.00 mm
- Tamis maille carré :0.500 mm
- Tamis maille carré :0.200 mm
- Mortier en porcelaine et pilon
- Mortier en fonte et pilon
- Tamiseur à rouleaux
- Broyeur centrifuge "Fritsch" avec mortier en oxyde de zirconium
- Broyeur/mélangeur "Spex"

2 - SEPARATION DE LA TERRE FINE

Adapter l'appareillage à utiliser selon le type d'échantillon et son volume.

- Effectuer la préparation manuellement pour les échantillons sableux ou de petits volumes.
 - Utiliser un mortier en fonte pour les petites quantités de sols argileux, le mortier en porcelaine est utilisé de préférence pour les sols sableux.
 - Utiliser un pilon en bois dur pour les sols oxydiques.
- Utiliser le tamiseur à rouleaux pour les sols argileux (ex. vertisol).

Quelque soit le matériel utilisé, s'assurer de sa propreté avant de commencer le traitement de chaque échantillon.

Préparation manuelle

- Verser dans le mortier une quantité d'échantillon suffisante pour manipuler aisément le pilon, ce dernier sera utilisé pour émietter les mottes tout en évitant d'altérer les graviers.
- Tamiser régulièrement sur la passoire à 2.00 mm et contrôler l'aspect du refus ; si les grains s'émiettent sous la pression des doigts, reprendre le refus dans le mortier et continuer à émietter.
- Quand l'échantillon a été totalement tamisé, recueillir la terre fine dans une boîte en carton portant le numéro du dossier, le numéro du laboratoire et la référence de l'échantillon.
- Nettoyer parfaitement le mortier, le pilon et la passoire (utiliser un pinceau), recueillir les éléments fins et les joindre à la terre tamisée.
- Peser la terre fine et le refus.

Préparation au tamiseur à rouleaux

- Verser dans le tamis une quantité suffisante de terre de façon à permettre aux rouleaux (deux) de tourner librement. Eviter le "surtamisage" qui risquerait d'émousser les graviers.
- Regarnir le tamiseur jusqu'à ce que la totalité de l'échantillon soit tamisée.
- Quand le tamisage est terminé, nettoyer l'appareil avec un pinceau et recueillir les particules fines dans le bac contenant la terre fine.
- Nettoyer dans un plateau les rouleaux et le tamis, joindre les particules recueillies à la terre fine.
- Recueillir la terre fine dans une boîte en carton.
- Peser la terre fine et le refus.

3 - PARTITION DE L'ECHANTILLON

Passer la totalité de la terre fine dans le partiteur :

- Utiliser la pelle en prenant soin de répartir l'échantillon (ou partie) sur toute la surface. Isoler systématiquement la moitié de l'échantillon recueillie du même côté et utiliser l'autre moitié pour réduire l'échantillon (en opérant de façon identique) jusqu'à obtenir un volume suffisant pour remplir une boîte). Entre chaque fractionnement, secouer doucement le partiteur pour faire tomber les fractions fines que l'on recueillera dans les bacs.
- Regrouper les fractions isolées de l'échantillon et répéter l'opération précédente pour obtenir une quantité suffisante d'échantillon pour remplir un tube de Ø 35 mm et de hauteur 50 mm, portant le numéro du dossier, le numéro du laboratoire, la référence de l'échantillon et la taille granulométrique (0.200 mm).
- Le sol contenu dans ce tube sera broyé à 0.200 mm.
- Répéter l'opération précédente pour remplir un tube de Ø 28 mm et de hauteur 30 mm. Le sol contenu dans ce tube sera broyé à 0.500 mm.

4 - BROYAGE A 0.200 mm.

- Tamiser l'échantillon (contenu dans le tube Ø 35 x 50) sur le tamis de 0.200mm.
- Verser tout ou partie de l'échantillon resté sur le tamis, dans le mortier en oxyde de zirconium, ajouter les billes (en oxyde de zirconium, deux grosses et un petite), placer le joint sur le mortier, puis le couvercle et mettre en place le mortier sur le broyeur, régler la vitesse à 60 % de la vitesse maximum (position 6).
- Broyer pendant 5 minutes puis tamiser l'échantillon.
- Répéter l'opération précédente jusqu'à ce que la totalité de l'échantillon passe à travers le tamis (généralement, deux à trois fois suffisent).
- Nettoyer le tamis avec un pinceau (sans appuyer sur la toile du tamis) et récupérer les particules fines dans le fond de tamis.
- Transvaser l'échantillon tamisé dans un bol (en méthacrylate) du broyeur/mélangeur "Spex", ajouter deux billes (en méthacrylate) et homogénéiser pendant trois minutes.
- Transvaser l'échantillon dans le tube Ø 35 x 50, nettoyer les billes et le bol avec un pinceau, recueillir les particules dans le tube.

5 - BROYAGE A 0.500 mm

- Tamiser l'échantillon (contenu dans le tube Ø 28 x 30) sur le tamis de 0.500mm.
- Verser tout ou partie de l'échantillon resté sur le tamis, dans le mortier en porcelaine et broyer manuellement.
- Alternier broyage et tamisage, jusqu'à ce que la totalité de l'échantillon passe à travers le tamis.
- Nettoyer, avec un pinceau, le mortier et son pilon ainsi que le tamis .
- Transvaser l'échantillon dans le bol du broyeur/mélangeur et homogénéiser pendant trois minutes.
- Nettoyer le bol et les billes avec un pinceau et joindre les particules à l'échantillon.
- Recueillir l'échantillon dans son tube.

6 - CALCULS

soit en g :

P_{if} : Poids de terre fine (≤ 2.00 mm)
 P_r : Poids de refus (> 2.00 mm)

$$\text{Refus \%} = 100 * P_r / (P_{if} + P_r)$$

PHYSIQUE DU SOL

HUMIDITE

1 - APPAREILS

- Etuve à 105°C
- Boîtes à tare ou capsules de verre.
- Dessiccateur

2 - MODE OPERATOIRE

- Peser (à la balance de précision, à ± 1 mg près) une boîte à tare ou une capsule préalablement séchée à l'étuve à 105 °C et refroidie à la température ambiante dans un dessiccateur.
- Transvaser la totalité de l'échantillon de sol tamisé à 2.00 mm (conservé dans une boîte), dans un plateau émaillé et étaler le sol sur toute la surface du plateau.
- Mélanger avec une spatule de façon à homogénéiser le sol et prélever avec la spatule, par petites fractions, en différents endroits du plateau (on peut suivre les diagonales et les médianes du rectangle formé par les bords du plateau).
- Prélever environ 5 g de sol.
- Peser la boîte à tare (ou la capsule) contenant l'échantillon puis la mettre à l'étuve à 105 °C, pendant 24 heures.
- Peser la boîte à tare (ou la capsule) contenant l'échantillon séché, après l'avoir laissée refroidir à la température ambiante dans un dessiccateur.

3 - CALCULS

soit en g :

C_v	Poids de la boîte à tare vide
C_{sh}	Poids de la boîte à tare plus le sol séché à l'air
C_{ss}	Poids de la boîte à tare plus le sol séché à l'étuve à 105 °C

$$H \% = 100 * (C_{sh} - C_{ss}) / (C_{ss} - C_v)$$

$$Fh \% = 1 + (C_{sh} - C_{ss}) / (C_{ss} - C_v)$$

ANALYSE GRANULOMETRIQUE

1 - APPAREILS

- Allonges type "ORSTOM" et pipette "ROBINSON" avec récipient pour vidange du trop-plein.
- Canne de verre raccordée à une trompe à eau pour siphonner les argiles et limons.
- Agitateur rotatif pour allonges
- Bac à ultrasons
- Agitateur à hélice
- Etuve à 105°C
- Tamiseuse FRITSCH

2 - REACTIFS

a. eau oxygénée P.A. (130 vol ou 33 %)

b. solution d'acide chlorhydrique environ molaire

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser lentement et en agitant, 85 ml d'acide chlorhydrique concentré (d. 1.19) dans 800 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Compléter à un litre et homogénéiser.

c. solution d'ammoniaque au 1/2

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser lentement et en agitant, 500 ml d'ammoniaque concentré dans 500 ml d'eau déminéralisée.

d. solution de métaphosphate de sodium à 25 g l⁻¹

- Dissoudre 25 g de métaphosphate de sodium P.A. (ou polyphosphate ou hexamétaphosphate ou sel de Graham) dans 500 ml d'eau déminéralisée.
- Après totale dissolution, compléter le volume à un litre et homogénéiser.

e. solution de sodium (tétra) diphosphate à 20 g l⁻¹

- Dissoudre 20 g de sodium (tétra) diphosphate P.A. (ou pyrophosphate de sodium) dans 500 ml d'eau déminéralisée.
- Après totale dissolution, compléter le volume à un litre et homogénéiser.

f. solution de sodium (tri) citrate à 20 g l⁻¹

- Dissoudre 20 g de sodium (tri) citrate P.A. dans 500 ml d'eau déminéralisée.
- Après totale dissolution, compléter le volume à un litre et homogénéiser.

3 - MODE OPERATOIRE

a. Pesée

- Echantillonner en transvasant dans un plateau émaillé tout le sol (tamisé à 2 mm) contenu dans la boîte.
- Mélanger avec une spatule de façon à homogénéiser le sol et prélever avec la spatule, par petites fractions, en différents endroits du plateau (on peut suivre les diagonales et les médianes du rectangle formé par les bords du plateau).
- Peser environ 7 g de sol et noter la prise d'échantillon à ± 1 mg près.
- Introduire la prise d'échantillon dans un bécher de 600 ml.

b. Destruction des matières organiques par l'eau oxygénée

- Verser de d'eau déminéralisée le long des parois du bécher pour humecter le sol puis 25 ml d'eau oxygénée à 130 vol. (30 %). Couvrir immédiatement d'un verre de montre.
En cas de mousse abondante, la faire retomber par un jet de pissette d'éthanol.
En cas de destruction violente de l'eau oxygénée (occasionnée par la présence de dioxyde de manganèse MnO_2), traiter au bisulfite de sodium (se reporter à l'annexe 3).
- Effectuer une attaque à froid pendant 24 à 48 heures.
- Ajouter de l'eau oxygénée, par petites fractions de 2 à 3 ml, aussi souvent que nécessaire (jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux lorsque l'on tapote le fond du bécher).

Il est bon de remettre le sol en suspension (au minimum 2 fois par jour) au moyen d'un agitateur vibrant.

Si l'on travaille sur de grandes séries d'échantillons, procéder comme suit :

- Attaque à froid pendant 48 h.
- Une attaque à chaud le 3ème jour.
- Ajouter 3 ml d'eau oxygénée concentrée chaque soir.

Selon les teneurs estimées en matière organique, on effectuera 2 à 3 attaques à chaud (à 80 °C) pendant deux heures ; ajouter quelques millilitres d'eau oxygénée avant l'attaque.

L'attaque est considérée terminée quand la suspension est décantée et que la solution est limpide.

- Lorsque l'attaque est terminée, ajouter environ 250 ml d'eau déminéralisée, couvrir le bécher avec un verre de montre et faire bouillir 20 minutes.

La destruction de l'eau oxygénée restante est parfaite par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque au 1/2 (jusqu'à odeur franchement ammoniacale) suivie d'une nouvelle ébullition jusqu'à disparition de l'odeur de l'ammoniac (1/2 heure environ).

c. Dispersion

- Transvaser le sol dans une allonge, bien rincer le bécher et le verre de montre avec un policeman en caoutchouc.
- Ajouter 50 ml de dispersant. On utilisera dans la plupart des cas le métaphosphate de sodium à 25 g l⁻¹.
- Remplir à demi les allonges, avec de l'eau déminéralisée.
- Prévoir une allonge contenant uniquement de l'eau et du dispersant (blanc).
- Agiter les allonges avec un agitateur rotatif, pendant 4 heures. Veiller à fixer un nombre pair d'allonges, les répartir symétriquement par rapport à l'axe de rotation, pour l'équilibrage dynamique.
- Après agitation, déposer les dix premières allonges sur la paillasse et ajuster au trait de 1000 ml, avec de l'eau déminéralisée.
 - Agiter les dernières allonges pendant la nuit, elles seront agitées mécaniquement le lendemain, pendant 10 minutes puis volumer à 1000 ml ; les dix premières seront agitées à la main, afin de remettre en suspension les sédiments.
- Disposer en permanence, d'un volume important d'eau déminéralisée, à la température de la pièce.

d. Prélèvement des argiles et limons fins (particules $\leq 20 \mu\text{m}$)

- Les allonges, ajustées au volume (un litre) sont alignées sur la paillasse ; les capsules de verre 55 mm, séchées à 105 °C et tarées à ± 0.1 mg, sont disposées devant chaque allonge.
- Noter la température de la suspension, en °C, puis relever sur le tableau des temps de chute (page 9), le temps " T_p " à la profondeur de 10 cm.
- Agiter la première allonge par 20 retournements, en 10 secondes, puis la poser sur le banc de prélèvement. Déclencher simultanément le chronomètre (temps 0) et noter l'heure avec précision (T_0).
- Déboucher l'allonge n°1 avec précaution, sans la bouger et sans perdre ni sables ni liquide, égoutter le bouchon sur le col et le poser à l'envers dans un plateau en émail.
- Descendre lentement la pipette, robinet fermé, dans la suspension, jusqu'au repère 10 cm.
- A 2 minutes 50 secondes, agiter l'allonge n°2.
- A 3 minutes, poser l'allonge n°2 et enlever son bouchon.
- A 4 minutes, mettre en route la pompe à vide.
- A $T_p - 10$ secondes, prélever les argiles plus limons de l'allonge n°1. Aspirer la suspension jusqu'à ce que la solution atteigne la partie supérieure du robinet. Evacuer le trop plein dans le flacon de garde. La durée du pipetage doit durer 20 secondes également réparties par rapport au temps T_p .
- Relever la pipette et vider son contenu dans la capsule portant le n° de l'allonge. Rincer 2 fois avec un peu d'eau déminéralisée.
- Essuyer la pointe de la pipette avec un papier absorbant.
- Placer la pipette au-dessus de l'allonge n°2.
- A 5 mn 50 secondes, agiter l'allonge n°3 et la poser à 6 minutes.
- Descendre la pipette, robinet fermé, dans l'allonge n°2 et prélever à $T_p + 3$ mn-10 sec.
- Effectuer les mêmes opérations à 3 minutes d'intervalle. Consulter le tableau chronologique.
- Les capsules contenant le prélèvement A+L+D (Argiles + Limons + Dispersant) sont séchées dans une étuve à 105 °C pendant une nuit et pesées à ± 0.1 mg près, après les avoir laissées refroidir dans un dessiccateur.
- Prélever deux fois un blanc.

TEMPS DE CHUTE

Densité moyenne du sol 2.6

température °C	temps de chute particules ≤ 20 µm A + L profondeur 10 cm	profondeur de chute particules ≤ 2 µm A après six heures
20	4 mn 48	7.5 cm
20.5	4 mn 45	7.6
21	4 mn 41	7.7
21.5	4 mn 38	7.8
22	4 mn 34	7.9
22.1	4 mn 33	7.9
22.2	4 mn 33	7.9
22.3	4 mn 32	8.0
22.4	4 mn 32	8.0
22.5	4 mn 31	8.0
22.6	4 mn 30	8.0
22.7	4 mn 30	8.0
22.8	4 mn 29	8.1
22.9	4 mn 29	8.1
23	4 mn 28	8.1
23.5	4 mn 25	8.2
24	4 mn 22	8.25
24.5	4 mn 19	8.35
25	4 mn 15	8.45
25.5	4 mn 13	8.55
26	4 mn 10	8.65
26.5	4 mn 07	8.75
27	4 mn 04	8.85

Rappel de la Loi de STOKES ⁽¹⁾

$$V = gd^2(D - D_w)/18\eta$$

V	Vitesse de chute de la particule	cm s ⁻¹
g	Accélération due à la pesanteur	cm s ⁻²
d	Diamètre de la particule	cm
D	Densité de la particule	g cm ⁻³
D _w	Densité de l'eau	g cm ⁻³
η	Viscosité du fluide	poise ou 10 Pa s

(1) LOVEDAY J., 1974. Methods for analysis of irrigated soils. CSIRO Commonwealth Agricultural Bureaux. Tech. Commun. 54. p 188-192.

TABLEAU CHRONOLOGIQUE POUR LES PRELEVEMENTS
Des argiles et limons à 10 cm

Allonge n°	Agiter à	Poser à	Prélever à
1	- 0.10	0	$T_p - 10 \text{ sec}$
2	2.50	3	$(T_p + 3 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$
3	5.50	6	$(T_p + 6 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$
4	8.50	9	$(T_p + 9 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$
5	11.50	12	$(T_p + 12 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$
6	14.50	15	$(T_p + 15 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$
7	17.50	18	$(T_p + 18 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$
8	20.50	21	$(T_p + 21 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$
9	23.50	24	$(T_p + 24 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$
10	26.50	27	$(T_p + 27 \text{ mn}) - 10 \text{ sec.}$

Les temps de prélèvement sont donnés en minutes et secondes.

e. Prélèvement des argiles à $T_0 + 6$ heures

- Relever sur le tableau des temps de chute (page 9), la profondeur de prélèvement à la température T °C (moyenne des températures du matin et du soir).
- A $T_0 + 6$ heures, effectuer le prélèvement des argiles A+D (Argile + Dispersant) à la profondeur déterminée.
- Prélever aussi 2 "blancs".
- Les capsules contenant les argiles (A+D) sont séchées dans une étuve à 105 °C, pendant une nuit puis refroidies dans un dessiccateur et pesées à ± 0.1 mg. Noter les poids.

f. Lavage des sables et limons grossiers

- Après le prélèvement des argiles, sans déplacer les allonges, siphonner la suspension jusqu'à 20 cm de profondeur (utiliser la canne coudée portant un repère à 20 cm de hauteur).
- Remplir les allonges d'eau déminéralisée au niveau 1000 ml.
- Noter la température de l'eau et lire sur le tableau des temps de chute, le temps T_p de sédimentation des particules \leq à 20 μm . Pour une profondeur de 20 cm, le lavage se fera au temps $T = 2 * T_p$.
- Agiter vigoureusement l'allonge n°1, la poser au temps 0, déclencher le chronomètre.
- Agiter l'allonge n°2 et la poser au temps 1 minute.
- Continuer ainsi avec les autres allonges. L'allonge n° 9 sera posée au temps 8 min.
- Au temps T , siphonner la suspension de l'allonge n°1 jusqu'à la profondeur de 20 cm.
- Siphonner la seconde allonge au temps $T + 1$. Opérer de façon identique pour les autres allonges.
- Refaire un lavage avec 10 ml de dispersant.
- Laver les sables jusqu'à ce que l'on obtienne, au temps T , une solution limpide entre 0 et 20 cm de profondeur.
- Ne pas ajouter de dispersant pour les 3 derniers lavages.

Le lavage des sables terminé, transvaser ces sables, à l'aide d'une pissette que l'on tient à l'envers (jet vers le haut), dans une grande capsule de porcelaine. Après décantation, jeter l'eau claire à l'évier et transvaser les sables dans une capsule en verre \varnothing 80 mm. Sécher dans une étuve à 105 °C pendant une nuit.

g. Tamisage des sables et limons grossiers

- Transvaser les sables secs sur la colonne de tamis.
- Utiliser la tamiseuse Analysette Fritsch, régler l'amplitude à 5, l'intervalle à mi-course, la durée de tamisage à 5 minutes.
- Recueillir les fractions dans des capsules \varnothing 80 mm, préalablement tarées (séchage à 105 °C pendant une nuit).
- Peser dans un bécher en inox dont on a annulé la tare.
- Noter le poids de chaque fraction à ± 1 mg près.

Tamis 200 mm	sables grossier	2 mm	> SG >	200 μm
Tamis 50 mm	sables fins	200 μm	> SF >	50 μm
Fond	limons grossiers	50 μm	> LG >	20 μm

4 - CALCULS

a. Argiles plus limons

Soit en g :

P_c	Prise d'échantillon
P_1	Poids de la boîte à tare
P_{s+1}	Poids de la boîte à tare + argiles + limons
P_1	Poids de la boîte à tare vide
P_2	Poids de la boîte à tare vide + le blanc
P_b	Poids du blanc $P_b = P_2 - P_1$

$$A + L \% = [(P_{s+1}) - (P_1) - (P_b)] * (1000 * 100) / (20 * P_c) * Fh$$

$$A + L \% = [(P_{s+1}) - (P_1) - (P_b)] * (5000/P_c) * Fh$$

Le calcul a été effectué en considérant le volume de la pipette égal à 20 ml. Si ce volume était différent, il conviendrait d'appliquer à la valeur obtenue un coefficient k : $k = 20/V$, V étant le volume de la pipette⁽²⁾.

$$A + L \% = [(P_{s+1}) - (P_1) - (P_b)] * 5000 * k / P_c * Fh$$

b. Argiles

Le calcul est identique au précédent.

soit en g :

P_1	Poids de la capsule vide
P_s	Poids de la capsule + argiles

$$A \% = [(P_s) - (P_1) - (P_b)] * 5000 * k / P_c * Fh$$

c. Limons fins

$$LF \% = (A + L) \% - A \%$$

(2) se reporter page 16: "ETALONNAGE DE LA PIPETTE ROBINSON".

d Sables

* Sables totaux : ST

soit en g :

t	Poids de la tare
t _s	Poids de la tare plus les sables totaux ST

$$ST \% = (t_s - t) * 100/P_s * Fh$$

* Sables grossiers : SG

soit en g :

t	Poids de la tare
t _g	Poids de la tare plus les sables grossiers

$$SG \% = (t_g - t) * 100/P_g * Fh$$

* Sables fins : SF

soit en g :

t	Poids de la tare
t _f	Poids de la tare plus les sables fins

$$SF \% = (t_f - t)(100/P_f) * Fh$$

* Limons grossiers : LG

Les limons grossiers sont obtenus par différence

$$LG \% = ST - (SG+SF) * Fh$$

Les limons grossiers peuvent être vérifiés par la pesée de la fraction contenue dans le fond de tamis, la teneur en limons grossiers ainsi obtenue est toujours inférieure à celle obtenue par différence.

ETALONNAGE DE LA PIPETTE ROBINSON

- Utiliser des boîtes à tare préalablement séchées dans une étuve à 105 °C (pendant une nuit) et refroidies au dessiccateur dans la salle de prélèvement.
- Utiliser de l'eau distillée bouillie conservée à la température ambiante, à l'abri de l'air (juste après avoir fait bouillir l'eau, recouvrir le ballon ou l'erlen d'un béccher retourné et laisser refroidir dans la salle de prélèvement).
- Effectuer un pipetage avec la pipette de Robinson et recueillir l'eau dans une boîte à tare. Fermer immédiatement la boîte avec son couvercle et peser rapidement avec une balance de précision (au 1/10 mg). Noter le poids.
- Ouvrir la boîte à tare et noter avec un thermomètre de précision la température θ de l'eau.
- Répéter 5 fois l'opération.

calcul du volume de la pipette :

Le volume d'eau prélevé : $V = \text{Poids eau}/d_{\theta}$

Effectuer la moyenne des 5 mesures : $V = (V_1+V_2+V_3+V_4+V_5)/5$

Coefficient de correction k : $k = 20/V$

d_{θ} est donnée dans le tableau ci-dessous⁽³⁾.

Température θ °C	Densité d_{θ} g ml ⁻¹
15	0.99910
16	0.99894
17	0.99877
18	0.99859
19	0.99841
20	0.99820
21	0.99799
22	0.99777
23	0.99754
24	0.99730
25	0.99704
26	0.99678
27	0.99651
28	0.99623
29	0.99594
30	0.99565

(3) LOVEDAY J., 1974. Methods for analysis of irrigated soils. CSIRO Commonwealth Agricultural Bureaux. Tech. Commun. 54. p 189.

ANNEXE 1

SOLS SALES

- Après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée, l'échantillon est mis en suspension avec de l'eau déminéralisée puis laissé au repos une nuit.
- Si la solution est trouble, ajouter l'agent de dispersion (polyphosphate) et opérer selon le protocole décrit précédemment.
- Si la solution est limpide, cette solution est siphonnée et recueillie dans un bécher préalablement taré. L'opération est répétée jusqu'à ce que la solution devienne trouble (début de dispersion). L'analyse se poursuit selon le mode opératoire habituel. La solution recueillie est évaporée. Le contenu du bécher (sels) est amené à sec (température inférieure à ébullition) puis séché une nuit à 105 °C. Le bécher et les sels sont pesés. On en déduit le poids de sels extraits de l'échantillon. La correction de poids sera introduite dans le calcul.

ANNEXE 2

OXISOLS

- Après élimination de l'eau oxygénée résiduelle par ébullition en présence de quelques gouttes d'ammoniaque, il peut être utile de laisser les échantillons au repos pendant plusieurs jours et de siphonner la solution claire avant d'effectuer la dispersion par les ultrasons (5 minutes), en présence de métaphosphate.
- Opérer ensuite selon le protocole habituel.

ANNEXE 3

SOLS RICHES EN DIOXYDE DE MANGANESE

Le dioxyde de manganèse (MnO_2) décompose violemment l'eau oxygénée.

- Avant l'addition d'eau oxygénée, ajouter à l'échantillon 1g de bisulfite de sodium ($NaHSO_3$: sodium hydrogénosulfite) ou 10 ml d'une solution de bisulfite à 37.5% .
- Ajouter 50 ml d'eau déminéralisée et faire bouillir 20 minutes. Le dioxyde de manganèse est alors réduit en Mn^{++} .
- Après refroidissement, effectuer l'attaque à l'eau oxygénée pour détruire la matière organique et poursuivre l'analyse selon le protocole décrit précédemment.
- Ne pas omettre d'ajouter une quantité équivalente de bisulfite dans le blanc.

**DESTRUCTION DE LA MATIERE ORGANIQUE
PAR L'HYPOCHLORITE**

1 - SOLUTION D'HYPOCHLORITE DE SODIUM (NaOCl) A pH 9.5

A partir de l'une des deux solutions ci-dessous :

- une solution commerciale d'hypochlorite diluée au 1/2 avec de l'eau déminéralisée.
- une solution obtenue par dilution à un litre, avec de l'eau déminéralisée, de deux berlingots de "javel".
- ajuster le pH de la solution à 9.5 avec de l'acide chlorhydrique au 1/2 ; si le pH prend une valeur inférieure à 9.5, le réajuster avec la solution d'hypochlorite de sodium concentré.

2 - ATTAQUE

- Verser 15 ml de solution d'hypochlorite de sodium à pH 9.5 dans le tube de centrifugation de 100 ml contenant l'échantillon (6 à 10 g).
- Placer le tube dans un bain-marie à 70 °C pendant 30 minutes.
- Agiter fréquemment avec une baguette de verre.
- Centrifuger à 4500 tours min⁻¹ pendant 20 minutes puis éliminer le surnageant.
- Répéter 3 fois l'opération.

3 - LAVAGES

- Laver l'échantillon avec 50 ml d'eau déminéralisée, en chauffant pendant 30 min au bain-marie à 70 °C.
- Centrifuger 20 minutes à 4500 tours min⁻¹.
- Eliminer le surnageant ; celui-ci doit être limpide.
- Essayer de faire un deuxième lavage.
- Toujours équilibrer les tubes avant de centrifuger.
- Si la solution demeure trouble après centrifugation, transvaser le contenu du tube (sol et solution) dans une allonge.
- Poursuivre l'analyse selon le protocole habituel.

EXTRACTION DES pF

1 - APPAREILS

- Appareil d'extraction à plaques poreuses : 1, 5 et 15 bars
- Plaques poreuses en céramique : 1, 5 et 15 bars
- Anneaux en plastique rigide de 15 mm de hauteur, et de 43 mm de diamètre intérieur
- Boîtes à tare Ø 55 mm
- Etuve à 105 °C

2 - PREPARATION

- Mettre les plaques à tremper dans de l'eau déminéralisée 24 heures avant la mise en place des échantillons.
- Poser les plaques (imprégnées d'eau) dans un bac en plastique ou émaillé, disposer les anneaux numérotés, sur chaque plaque (chaque plaque peut accepter 16 échantillons maximum).
- Echantillonner en transvasant dans un plateau émaillé tout le sol (tamisé à 2 mm) contenu dans la boîte.
- Mélanger avec une spatule de façon à homogénéiser le sol puis prélever avec la spatule, par petites fractions, en différents endroits du plateau. Pour chaque prélèvement, on peut suivre les diagonales et les médianes du rectangle formé par les bords du plateau.
- Recueillir les fractions prélevées dans une main de nickel puis verser l'échantillon au centre de l'anneau, répartir et araser (sans tasser).
- Mettre un échantillon témoin sur chaque plaque.
- Verser lentement de l'eau déminéralisée dans le bac pour imbiber les échantillons ; l'eau doit recouvrir la plaque de céramique.
- Laisser en contact avec l'eau pendant 24 heures.
- S'assurer que la plaque reste toujours submergée, ajouter un peu d'eau si nécessaire.

3 - MISE SOUS PRESSION

- Siphonner l'eau du bac puis incliner la plaque pour évacuer l'excédent d'eau en évitant de faire glisser les anneaux contenant les échantillons.
- Placer les plaques dans l'extracteur.

pF 4.2

Les plaques reposent les unes sur les autres séparées par 3 entretoises disposées en triangle.

pF ≤ 3.0

Les plaques sont soutenues par des supports disposés sur trois crémaillères.

- Mettre en place les tubulures d'évacuation d'eau.
- Placer le joint torique et le couvercle ; fixer ce dernier en serrant les écrous à la main (serrage en croix).
- Raccorder les tubes aux tubulures d'évacuation et recueillir l'eau dans un béccher.
- Mettre sous pression.
- Vérifier que le manomètre de la bouteille est dévissé.
- Ouvrir la bouteille ; pour les $pF \leq 3.0$ visser le manomètre pour obtenir une pression dans le circuit de 3 à 3.5 kg cm⁻².
- A l'aide du manomètre de réglage, monter progressivement la pression pour permettre l'évacuation de l'eau et des bulles d'air (pour le pF 4.2, monter très lentement la pression jusqu'à 1 bar). Plusieurs heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre.
- Vérifier fréquemment la pression.
- Surveiller les sorties d'eau. L'échappement régulier de bulles d'air est l'indice d'une fuite provenant d'une plaque défectueuse ou d'un mauvais raccordement.
- 24 heures après la mise sous pression, raccorder les burettes aux tubulures d'évacuation.
- Noter, matin et soir, la hauteur d'eau dans chaque burette. Les niveaux ne varient plus lorsque l'équilibre entre la force de rétention de l'eau par le sol et la pression exercée est atteint. Néanmoins, pour s'assurer de la fiabilité des mesures, les échantillons sont maintenus sous pression pendant 5 jours.

4 - DECHARGEMENT

- Fermer la bouteille ou robinet d'alimentation en air comprimé ; dévisser le manomètre.
- Evacuer lentement l'air comprimé.
- Quand le manomètre indique 0, ouvrir l'extracteur et sortir les plaques avec précaution, sans déplacer les anneaux.
- Transvaser rapidement le sol contenu dans les anneaux (au moyen d'une spatule métallique que l'on glisse sous l'anneau) dans une boîte à tare pesée à ± 1 mg .
- Fermer immédiatement la boîte à tare.
- Travailler avec des mains sèches et s'assurer que les boîtes n'ont pas été souillées par du sol ou de l'eau, les essuyer avec un papier filtre si nécessaire.
- Peser sans délai les boîtes à tare puis les ouvrir et les placer dans une étuve à 105 °C.
- Laisser sécher pendant quarante huit heures.
- Refermer les boîtes à tare, les laisser refroidir dans un dessiccateur et les peser de nouveau.

5 - CALCULS

Déterminer le taux d'humidité par rapport au sol séché à 105 °C.

soit en g :

C_v	Poids de la boîte à tare vide
C_{sh}	Poids de la boîte à tare plus le sol humide
C_s	Poids de la boîte à tare plus le sol séché à 105 °C

$$H \% = 100 (C_{sh} - C_s) / (C_s - C_v)$$

6 - TEST D'ETANCHEITE

Vérifier périodiquement l'étanchéité des appareils et des circuits de distribution de l'air. Mettre sous pression un appareil d'extraction puis fermer le robinet d'alimentation de l'appareil et observer la chute éventuelle de pression sur le manomètre.

En fractionnant l'ensemble du circuit, avec les différents robinets, il est possible d'isoler la portion défectueuse et de supprimer la fuite.

Procéder de façon identique pour tester les plaques ; celles-ci doivent être préalablement saturées d'eau.

pF sur MEMBRANE

Pour les pF supérieurs à 4.2, nous utiliserons l'appareil d'extraction à membrane. Il est important que le circuit d'air comprimé soit adapté aux pressions utilisées ; au delà d'une certaine pression (cf. normes de sécurité) , l'installation doit être contrôlée par le Service des Mines.

1 - SATURATION

- Découper la membrane de façon qu'elle soit légèrement plus grande que le disque support (elle doit déborder de un ou deux millimètres) et la mettre à tremper dans l'eau déminéralisée pendant 24 heures.
- Poser la membrane sur le grillage métallique du disque support, mettre en place le cylindre central avec le joint torique inférieur.
- Placer les anneaux et les remplir avec les échantillons de sol à analyser.
- Verser lentement de l'eau déminéralisée pour imbiber les échantillons, mettre suffisamment d'eau pour que la membrane reste submergée pendant 24 heures, éventuellement réajuster le niveau.

2 - MISE SOUS PRESSION

- Siphonner doucement l'eau.
- Ajuster le joint torique supérieur puis poser le couvercle et le fixer au moyen des écrous.
- Mettre les boulons et les vis, serrer en croix avec la clé dynamométrique.
- Mettre sous pression et poursuivre les opérations selon la procédure décrite pour les appareils à plaques de céramique poreuse.

DENSITE REELLE

1 - MODE OPERATOIRE

- Préparer une quantité suffisante d'eau déminéralisée bouillie et refroidie à l'abri de l'air (utiliser le piège à CO₂).
- Préparer une série de fioles de 250 ml, numérotées et lavées à l'eau, à l'alcool et séchées à 105 °C (réserver ces fioles à la détermination de la densité réelle), ainsi que des bouchons numérotés.
- Peser les fioles bouchées.
- Remplir les fioles d'eau jusqu'au trait de jauge. Boucher et peser.
- Sécher de nouveau les fioles à 105 °C.
- Introduire dans les fioles environ 100 g de sol séché à l'air. Boucher et peser.
- Ajouter de l'eau déminéralisée jusqu'à la moitié environ du volume ; bien mélanger.
- Faire bouillir et maintenir à douce ébullition pendant 5 minutes environ en agitant régulièrement.
- Laisser refroidir à la température ambiante et mesurer la température du liquide refroidi : t °C.
- Ajuster au trait de jauge, boucher et peser.

2 - CALCULS

soit en g :

P ₁	Poids de la fiole vide et de son bouchon
P ₂	Poids de la fiole volumée avec de l'eau et bouchée
P ₃	Poids de la fiole bouchée et de l'échantillon (sans eau)
P ₄	Poids de la fiole contenant l'échantillon, volumée avec de l'eau et bouchée
d _{H₂O}	Densité de l'eau à la température mesurée t °C ; se reporter au tableau page 16
Fh	Facteur de correction de l'humidité

$$DR = [(P_3 - P_1)/Fh] / [((P_3 - P_1)/Fh) - (P_4 - P_2)] * d_{H_2O}$$

MATIERE ORGANIQUE

AZOTE

AZOTE TOTAL

1 - APPAREILS

- Poste de minéralisation "Büchi 430"
- Poste de distillation "Büchi 323"
- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dossimat Metrohm 655"
- Burette de 5 ou 10 ml
- Electrode de verre combinée

2 - REACTIFS

a. Solution de chlorure d'ammonium 0,04 mol l⁻¹ ou N/25

- Peser 2.1396 g de chlorure d'ammonium (NH₄Cl) préalablement séché à 105 °C et refroidi au dessiccateur.
- Transvaser le sel dans une fiole jaugée de un litre et le dissoudre avec de l'eau déminéralisée.
- Ajouter 5 ml d'acide sulfurique concentré, bien agiter puis volumer à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Acide sulfurique 0,025 mol l⁻¹ ou N/20

- A partir d'une ampoule "Titrisol 0.05 mol l⁻¹",
- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de deux litres.
 - Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
 - Compléter le volume à deux litres avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Solution de soude 12 N

Opérer derrière un écran et porter des lunettes de protection.

- Verser lentement, par petites fractions (jusqu'à dissolution totale), 480 g de soude (NaOH) "REDTAPUR" dans un erlen contenant 750 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante, puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

d. Solution d'acide borique à 40 g l⁻¹

- Dissoudre 40 g d'acide borique (H₃BO₃) P.A. avec de l'eau déminéralisée, compléter le volume à un litre, avec l'eau déminéralisée.

e. Solution de carbonate de sodium 0,025 mol l⁻¹ ou N/20

A partir d'une ampoule "Titrisol 0,05 mol l⁻¹",

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de deux litres.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à deux litres avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

f. Catalyseur de minéralisation

- Broyer et tamiser à 200 µm, du sulfate de potassium (K₂SO₄) puis du sulfate de cuivre (Cu SO₄·5H₂O).

- Peser :

K ₂ SO ₄	95.4 g
Cu SO ₄ , 5H ₂ O	2.82 g
Ti O ₂	2.80 g

Mélanger les poudres avec l'agitateur TURBULA.

g. Mélange sulfosalicylique

- Dissoudre 20 g d'acide salicylique dans un litre d'acide sulfurique concentré.
- Conserver en flacon de verre brun.

3 - MODE OPERATOIRE

Minéralisation :

- Peser environ 1 g (à ± 0.2 mg) (P_2) de sol broyé et tamisé à 0,2 mm et séché à l'air.
- Introduire la prise d'échantillon dans un matras.
- Effectuer simultanément un prélèvement pour la détermination de l'humidité.
- Ajouter dans le matras 2 g de catalyseur puis 7.5 ml de mélange sulfosalicylique et 3 billes de verre.
- Allumer le bloc chauffant 7 minutes avant de mettre en place les échantillons et régler la puissance au maximum.
- Fixer le capteur de fumée sur la série de matras et les placer dans le bloc chauffant, chauffer à douce ébullition (réduire de moitié environ la puissance de chauffe), pendant 1 h 30.
- Faire un blanc par série.

NOTE :

Lorsque les échantillons contiennent du calcaire, une partie de l'acide réagit avec le carbonate, il faut donc compenser cette consommation d'acide par un ajout de 0.5 ml d'acide sulfurique concentré.

Distillation :

Programmer le distillateur :

Eau distillée	15 ml
Soude	30 ml
Délai	10 s
Temps de distillation	5 min

- Ouvrir l'arrivée d'eau de refroidissement.
- Vérifier si les réservoirs de soude et d'eau déminéralisée sont suffisamment remplis.
- Effectuer une opération avec un matras vide pour vérifier l'amorçage des pompes.
- Distiller et recueillir le distillat dans un bécher de 250 ml contenant 20 ml d'acide borique, la pointe du réfrigérant doit plonger de quelques millimètres seulement dans la solution. L'appareil s'arrête automatiquement.
- Retirer le bécher et laver l'extrémité du réfrigérant.

Titration :

- Après avoir étalonné le titroprocesseur, à pH 7.0 et 4.0, appeler le programme de titrage de l'azote dans les sols (GET pH 1 - 0311 pour le titrage du blanc puis GET pH 1 - 0312 pour le titrage des échantillons).
- Vérifier les paramètres du dosage.
- Effectuer les titrages avec l'acide sulfurique 0.025 mol l^{-1} ou N/20.
- Vérifier régulièrement le titre de l'acide avec une solution de carbonate de sodium N/20, utiliser le programme GET pH 1- 0110.

- Vérifier le bon fonctionnement de l'appareil en distillant 10 ml de solution de chlorure d'ammonium 0.04 mol l^{-1} (N/25).
- Effectuer plusieurs mesures, celles-ci permettront de déterminer la précision du dosage (l'écart type relatif doit être inférieur à 1 %).

4 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

<i>programme</i>	GET pH	1 - 0110
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	1 ml/min
	anticip.	8
	stop V	10.00 ml
	stop pH	3.50
	stop EP A pH	8.30
	stop EP B pH	4.30
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3

<i>formule de calcul</i>	GET pH	1 - 0110
	EP1 =	Volume de solution d'acide sulfurique (ou chlorhydrique) délivré au point équivalent
	F1 =	$(C01 * C00) / EP1 * 4$;
	C00 =	Volume de solution de carbonate de sodium
	C01 =	Titre de la solution de carbonate de sodium
	RS1 =	Résultat exprimé en eq l ⁻¹

<i>programme</i>	GET	pH 1 - 0311
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	.50 ml/min
	anticip.	5
	stop pH	3.50
	stop EP#	1
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
 <i>programme</i>	 GET	 pH 1 - 0312
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	1.00 ml/min
	anticip.	5
	stop pH	3.50
	stop EP#	1
	start pH	4.80
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
 <i>formule de calcul</i>	 GET	 pH 1 - 0312
	EP1 =	Volume de solution délivré au point équivalent
	F1 =	$(EP1 - C00) * C01 * C02; 3; mg$
	C00 =	Valeur du blanc
	C01 =	Titre de la solution d'acide sulfurique
	C02 =	14 (coefficient de conversion : masse atomique de N)
	 RS1 =	 Résultat exprimé en mg

5 - CALCULS

P_e	Prise d'échantillon
V_e	Volume d'acide sulfurique nécessaire pour titrer un échantillon
V_b	Volume d'acide sulfurique nécessaire pour titrer le blanc
t	Titre de l'acide sulfurique (\gg N/20)
H%	Humidité
Fh	Facteur de correction de l'humidité

$$Fh = (100 + H\%)/100$$

$$N \text{ mg g}^{-1} = [(V_e - V_b) t * 14/1000] * (1000/P_e) * Fh$$

$$N \text{ mg g}^{-1} = (V_e - V_b) * t * 14 * Fh/P_e$$

ou

$$N \text{ mg g}^{-1} = RS1 * Fh/P_e$$

AZOTE ASSIMILABLE
N - NO₃⁻ ET N - NH₄⁺

EXTRACTION

1 - APPAREILS

- Agitateur va et vient
- Centrifugeuse et pots de 250 ml
- Diluteur "Microlab M 1000"
- Micro-ordinateur
- Auto-analyseur "Technicon II"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Solution molaire de chlorure de potassium (KCl 1 N)

- Dissoudre 74.56 g de chlorure de potassium PA avec de l'eau distillée.
- Volumeter à un litre avec de l'eau distillée et homogénéiser.

3 - EXTRACTION

- Peser, dans un pot de centrifugeuse de 250 ml, 40 g (± 0.01 g) de sol frais tamisé à 2 mm, aussitôt que possible après l'arrivée de l'échantillon au laboratoire.

Conserver les échantillons au réfrigérateur s'ils ne peuvent pas être prélevés le jour de leur arrivée, la durée de conservation doit être aussi courte que possible.

Peser tous les échantillons le même jour.

Prélever simultanément une partie de l'échantillon pour effectuer la mesure de l'humidité.

- Ajouter 100 ml de solution molaire de chlorure de potassium.
- Agiter pendant une heure à l'aide d'un agitateur va et vient (vitesse = 100 coups mn⁻¹).
- Centrifuger pendant 15 minutes à 3000 tours mn⁻¹.
- Prélever, à l'aide d'une pipette, 50 ml de solution claire et introduire le prélèvement dans un flacon plastique de 50 ml. Conserver les solutions au réfrigérateur.
- Filtrer, sur un préfiltre AP 15 (\varnothing 25 mm), environ 10 ml d'extrait et recueillir le filtrat dans un tube de 10 ml. Conserver les échantillons au réfrigérateur

NOTE :

Les dosages doivent être effectués aussitôt que possible ; au plus tard une semaine après l'extraction.

DOSAGE DE N - NO₃⁻

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Solution de sulfate de cuivre à 2 %

- Dissoudre 20 g de sulfate de cuivre P.A. (SO₄Cu, 5H₂O) dans 500 ml d'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

b. Solution d'acide chlorhydrique au 1/2

- Diluer (Travailler sous hotte ; porter des gants et des lunettes de protection) 100 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. (HCl, H₂O) dans 100 ml d'eau distillée.

c. Cadmium amalgamé

- Utiliser du cadmium P.A. en poudre, de granulométrie comprise entre 0.3 et 0.8 mm.
- Laver environ 10 g de cadmium avec la solution d'acide chlorhydrique au 1/2 puis rincer à l'eau distillée.
- Transvaser le cadmium lavé, dans une ampoule à décanter.
- Remplir l'ampoule à décanter avec la solution de sulfate de cuivre à 2 % (éviter la présence de bulles d'air dans l'ampoule ; l'oxygène de l'air réagit immédiatement avec le cadmium amalgamé) et agiter doucement par plusieurs retournement, jusqu'au début de décoloration de la solution.
- Siphonner la solution tout en conservant le cadmium submergé. Répéter l'opération précédente jusqu'à formation d'un précipité colloïdal de cuivre.
- Laver plusieurs fois le cadmium amalgamé (Cd/Cu) avec de l'eau distillée, jusqu'à élimination du cuivre colloïdal (en siphonnant la solution après lavage).
- Conserver le cadmium amalgamé ainsi préparé, dans l'ampoule à décanter pleine d'eau distillée ; veiller à éliminer l'air en bouchant l'ampoule.

d. Solution de chlorure d'ammonium à 8.5 %

- Dissoudre 85 g de chlorure d'ammonium P.A. (NH₄Cl) avec de l'eau distillée
- Compléter le volume à un litre.

NOTE :

La solution de chlorure d'ammonium qui arrive après la colonne de réduction contient 0.500 ml de Brij 35 par litre.

e. Réactif de diazotation

- Dans 800 ml d'eau distillée, ajouter tout en agitant (agitateur magnétique) 100 ml d'acide ortho-phosphorique concentré P.A. (H_3PO_4) (utiliser les lunettes et les gants de protection).
- Ajouter 40 g de sulfanilamide (aminobenzènesulfamide) et 2 g de N (1-naphtyl) éthylènediamine dichlorhydrate.
- Agiter jusqu'à complète dissolution et Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.
- Conserver la solution dans un flacon brun, au réfrigérateur et à l'abri de la lumière.
- Filtrer si nécessaire.

NOTE :

Il est préférable de préparer ce réactif extemporanément.

3 - GAMME ETALON

a. Solution de nitrate à 100 me l⁻¹ de NO₃⁻

- Dissoudre avec la solution molaire de chlorure de potassium, 1.0111 g de nitrate de potassium P.A. (KNO₃) préalablement séché à 105 °C et refroidi dans un dessiccateur.
- Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Compléter le volume avec la solution molaire de chlorure de potassium et homogénéiser.

b. Solution de nitrate à 10 me l⁻¹ de NO₃⁻

- Diluer la solution à 100 me l⁻¹ de NO₃⁻ au 1/10^{ème}, avec la solution molaire de chlorure de potassium.

c. Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées de 50 ml, à partir de la solution de NO₃⁻ à 10 me l⁻¹, les points étalons suivants :

utiliser le diluteur, programmes xx et yy

Syr : 5000 µl
Asp.speed : 10
Dis.speed : 20
AA : 4500 prg 39
AA : 3375 prg 40

mode	µl NO ₃ ⁻ 10 me l ⁻¹	Conc. me l ⁻¹	programme
D. :	2500	0.500	39
D. :	2000	0.400	39
D. :	1500	0.300	40
D. :	1000	0.200	40
D. :	500	0.100	40
D. :	250	0.050	40
D. :	125	0.025	40

Compléter le volume avec la solution molaire de chlorure de potassium.

Ces solutions étalons doivent être préparées extemporanément.

4 - MESURES

Préparation de la colonne de cadmium amalgamé :

- Préparer un tube de verre en U (\varnothing intérieur 2 mm) prêt à être raccordé aux tubes du manifold.
- Garnir une extrémité avec de la laine de verre (sans tasser).
- Plonger le tube de verre dans un bécher de 250 ml rempli d'eau distillée.
- Raccorder l'extrémité inférieure de l'ampoule à décanter au tube en U et verser le cadmium amalgamé dans le tube de verre en ouvrant le robinet de l'ampoule mais en conservant fermé l'orifice supérieur (éviter les contacts avec l'air et la formation de bulles dans la colonne de Cd/Cu).
- Mettre un petit bouchon de laine de verre à la seconde extrémité du tube (ne pas tasser) puis boucher.
- plonger les tubes de liaison dans les réactifs et mettre la pompe en marche.
- Attendre l'arrivée des réactifs avant de raccorder la colonne Cd/Cu avec le manifold (toujours conserver en mémoire que l'oxygène de l'air oxyde le cadmium amalgamé). Connecter d'abord l'arrivée.

Avant de commencer les mesures, conditionner la colonne⁽⁴⁾.

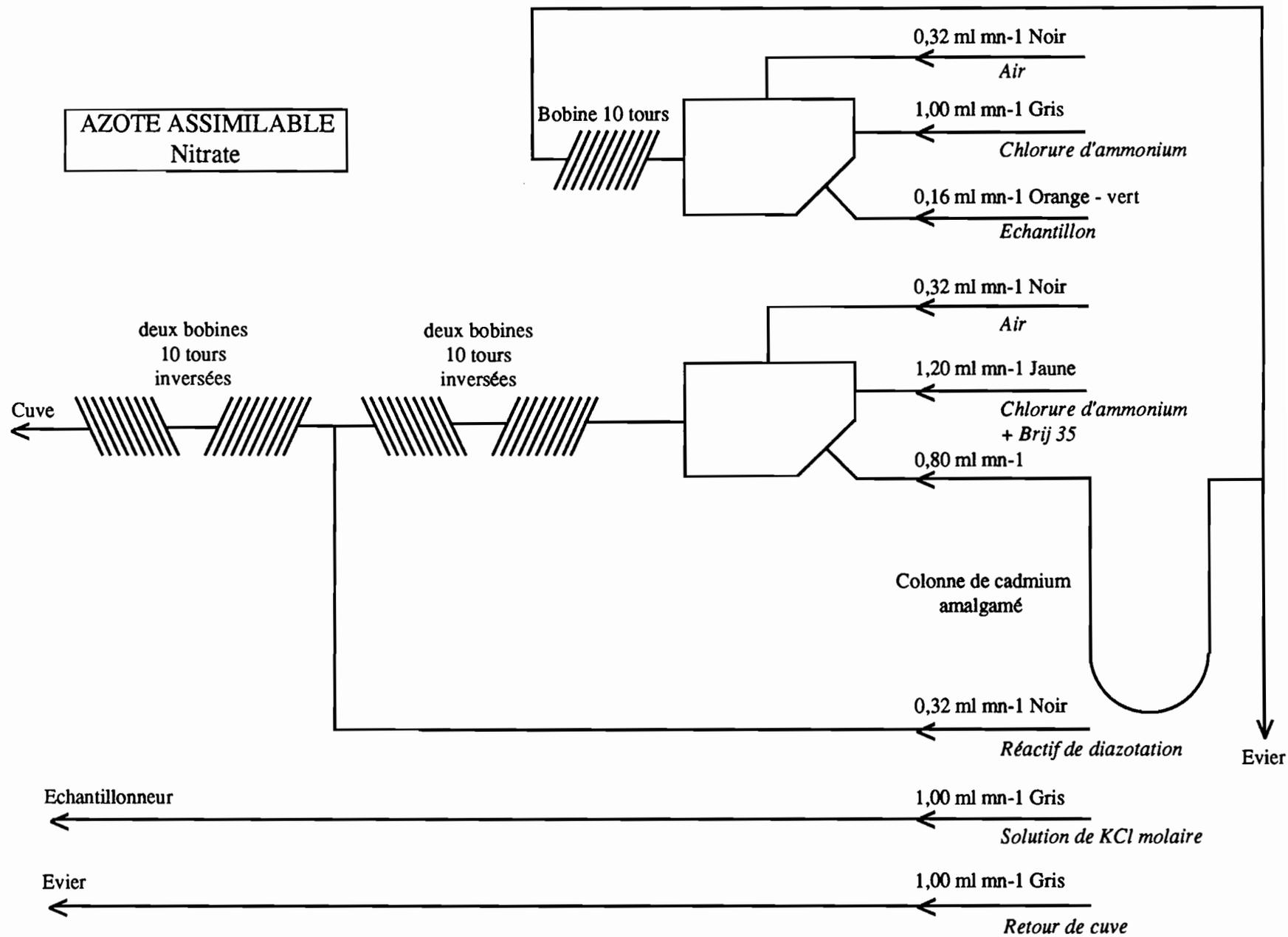
- Prélever le point étalon 0.50 me l⁻¹ pendant 2 à 3 minutes.
- Ajuster la ligne de base et contrôler la constance des hauteurs de pic en prélevant 3 à 4 fois le point étalon 0.50 me l⁻¹.
- Utiliser la came 20 1/1.

La colonne peut servir plusieurs fois, aussi longtemps que le cadmium amalgamé sera actif. Il conviendra en fin de dosage, de retirer la colonne tout en maintenant le flux de chlorure d'ammonium et de fermer immédiatement les deux extrémités en évitant d'introduire des bulles d'air.

5 - MANIFOLD

Filtres :	540 nm et Réf.
2 cellules :	199-B021-01
Cuve :	15 mm
Prélèvement :	20 3/2
Damp :	1
Expansion :	0.7

(4) Afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures, il est nécessaire de conditionner la colonne de cadmium amalgamé.



6 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en me l^{-1} de NO_3^- :

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$

$$\text{N-NO}_3^- \mu\text{g g}^{-1} = ((C_e/d) - C_b) * (100/1000) * (1000/40) * 14 * Fh$$

$$\boxed{\text{N-NO}_3^- \mu\text{g g}^{-1} = 35 ((C_e * x) - C_b) * Fh}$$

DOSAGE de N - NH₄⁺

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- "Dosimat Metrohm 655"
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Solution d'acide sulfurique à 5 eq l⁻¹

- Sous une hotte (le port de lunettes de protection est obligatoire : risque de projections)
- Verser lentement, en agitant, 140 ml d'acide sulfurique concentré P.A. (H₂SO₄) dans 500 ml d'eau distillée.
 - Laisser refroidir à la température ambiante.
 - Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

b. Solution de phénate

- Dans un erlenmeyer de un litre (opérer sous une hotte et porter des lunettes de protections), dissoudre 83 g de phénol dans 500 ml d'eau distillée.
- Ajouter avec précaution, tout en agitant, 32 g de soude P.A. (sodium hydroxyde).
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

c. Solution d'acide sulfurique à 2.8 %

- Verser en agitant (sous une hotte, porter des lunettes de protection) 28 ml d'acide sulfurique concentré P.A. dans 800 ml d'eau distillée.
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

d. Solution de tartrate de sodium et de potassium

- Dissoudre 100 g de tartrate de sodium et de potassium P.A. (NaKC₄H₄O₆, 4H₂O) dans 900 ml d'eau distillée, ajouter deux pastilles de sodium hydroxyde P.A. (soude : NaOH).
- Porter à douce ébullition pendant 45 minutes.
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.
- Ajuster le pH à 5.2 ± 0.05 avec de l'acide sulfurique à 2.8 %.
- Laisser reposer une nuit et filtrer sur fibre de verre si nécessaire.
- Ajouter 0.500 ml de Brij 35.
- Homogénéiser et laisser reposer 30 minutes.
- Conserver dans un flacon bouché.
- Avant l'emploi, vérifier la limpidité de la solution, filtrer sur fibre de verre si nécessaire.

e. Solution de nitroprussiate de sodium

- Dissoudre 500 mg de nitroprussiate de sodium $\{\text{Na}_2(\text{NO})\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ dans un litre d'eau distillée.

f. Solution de dichloroisocyanurate de sodium à 1.3 g l⁻¹

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 1.3 g de dichloroisocyanurate de sodium $(\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3, 2 \text{H}_2\text{O})$ dans un litre d'eau distillée.

NOTE :

Il est possible de remplacer la solution de dichloroisocyanurate par une solution d'hypochlorite de sodium au 1/40^{ème}.

Les solutions d'hypochlorite ne sont pas stables, leur titre décroît dans le temps. La concentration en hypochlorite étant déterminante pour le développement de la coloration, il est toujours difficile de retrouver les mêmes conditions opératoires, il faut alors procéder par tâtonnement pour obtenir la dilution correcte, aussi préfère-t-on utiliser la solution de dichloroisocyanurate.

g. Hypochlorite de sodium

- Diluer le contenu d'un berlingot d'hypochlorite de sodium du commerce (46 °) avec de l'eau distillée.
- Volumer à 500 ml avec l'eau distillée et homogénéiser.
- Conserver au frais et à l'abri de la lumière.

h. Solution d'hypochlorite de sodium au 1/40^{ème}

- Avant l'emploi, diluer 25 ml de la solution précédente avec de l'eau distillée et compléter le volume à un litre.

3 - GAMME ETALON

* Solution d'ammonium à 100 me l⁻¹

A partir de chlorure d'ammonium P.A. (NH₄Cl) séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures et refroidi dans un dessiccateur.

- Dissoudre, avec la solution molaire de chlorure de potassium, 534.9 mg de chlorure d'ammonium dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Compléter le volume à 100 ml avec la solution molaire de chlorure de potassium et homogénéiser.

* Gamme étalon

- préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de chlorure d'ammonium à 100 me l⁻¹, les points étalons suivants :

utiliser le diluteur, programme 60

Syr : 5000 µl
Asp.speed : 30
Dis.speed : 15
AA : 1350

mode	µl NH ₄ Cl 100 me l ⁻¹	Concentration me l ⁻¹	Fiole ml
D.	500	1.000	50
D.	375	0.750	"
D.	250	0.500	"
D.	125	0.250	"
D.	100	0.100	100

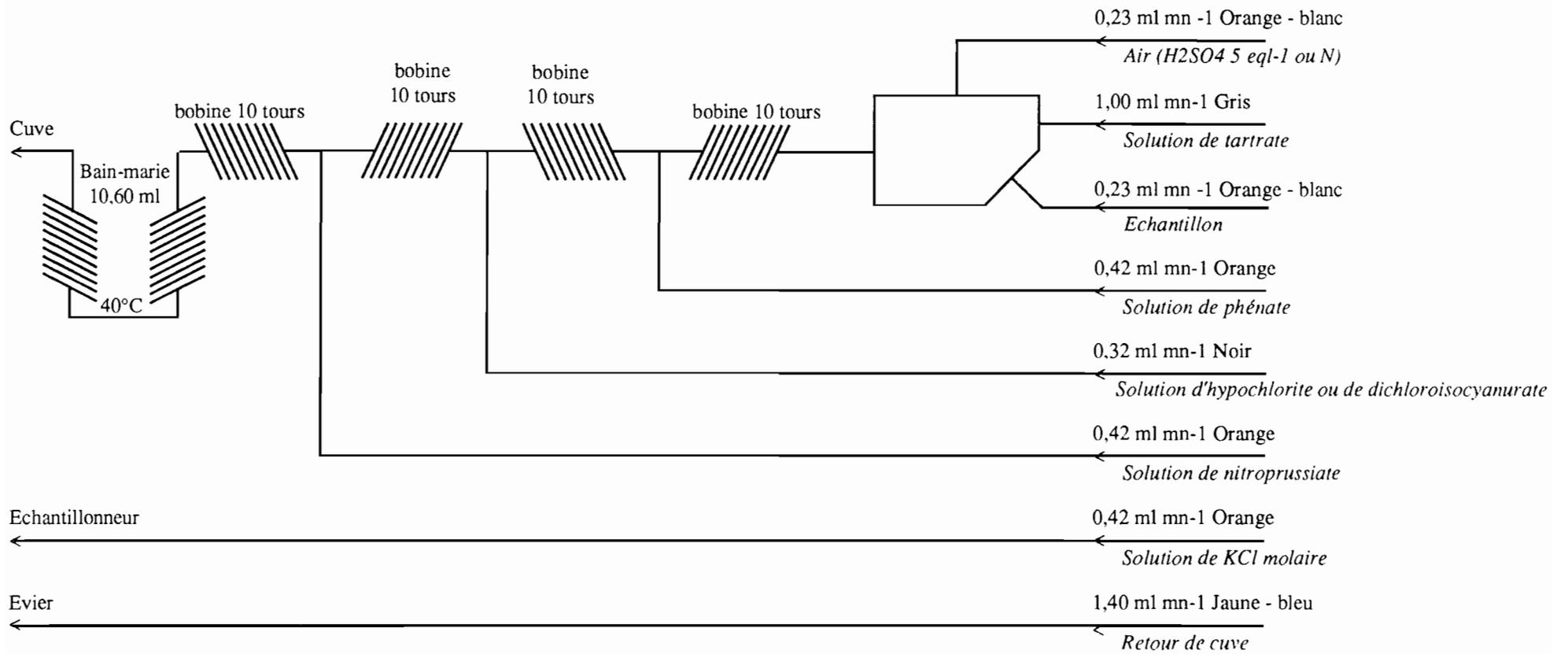
Compléter le volume avec la solution molaire de chlorure de potassium.

Ces solutions étalons doivent être préparées extemporanément.

4 - MANIFOLD

Filtres : 660 nm et Réf.
2 cellules : 199-B021-01
Cuve : 15 mm
Bain-marie : 40 °C réf. 157 - 273 - 4
Prélèvement : 40 l/1
Damp : 0
Expansion : 0.4

AZOTE ASSIMILABLE
Ammonium



6 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en me l^{-1} de NH_4^+ .

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	dilution = $1/x$

$$\text{N-NH}_4^+ \mu\text{g g}^{-1} = ((C_e/d) - C_b) * (100/1000) * (1000/40) * 14 * Fh$$

$$\boxed{\text{N-NH}_4^+ \mu\text{g g}^{-1} = 35 ((C_e * x) - C_b) * Fh}$$

CARBONE

METHODE WALKLEY ET BLACK

1 - APPAREILS

- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dossimat Metrohm 655"
- Burette de 20 ml
- Plaque isolante
- Electrode indicatrice (feuille de platine)
- Electrode de référence (fil de tungstène Ø 1 mm)

2 - REACTIFS

a. Solution de dichromate de potassium 6 mol l⁻¹ ou 1N

- Peser à la balance de précision (au 1/10 mg), dans une main de nickel, 49.035 g de dichromate de potassium préalablement séché à 105 °C et refroidi au dessiccateur.
- Transvaser le dichromate dans une fiole jaugée de un litre.
- Dissoudre avec 450 ml d'eau déminéralisée.
- Volumer à un litre.

b. Solution de dichromate de potassium 0.6 mol l⁻¹ ou 0.1N

A partir d'une ampoule "Titrisol" 0.6 mol l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer, avec de l'eau déminéralisée, l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Solution de sel de Mohr ou 0.5N

- Verser 200 g de sel de Mohr (ou (NH₄)₂ Fe (SO₄)₂, 6 H₂O : ammonium fer II sulfate hexahydraté) dans une fiole jaugée de un litre et dissoudre avec 700 ml d'eau déminéralisée.
 - Ajouter lentement 28 ml d'acide sulfurique concentré P.A.
 - Homogénéiser et laisser refroidir à la température ambiante.
 - Volumer à un litre et homogénéiser.
 - Conserver cette solution à l'abri de la lumière.
- Le titre de cette solution sera déterminé quotidiennement.

3 - MODE OPERATOIRE

La prise d'échantillon P_e (à ± 0.2 mg) est fonction de la teneur en azote.

Le tableau ci-dessous est un guide pour déterminer le poids d'échantillon à prélever, en fonction du rapport C/N estimé et à partir du volume d'acide sulfurique (de titre N/50 ou N/20) utilisé pour le dosage de l'azote.

L'estimation du rapport C/N doit prendre en compte la place de l'échantillon dans le profil.

Dosage de l'azote ml H ₂ SO ₄		Prélèvement en g, selon le rapport C/N estimé			
N/50	N/20	14	12	10	8
20	8	0.200	0.200	0.300	0.400
15	6	0.300	0.300	0.400	0.500
12.5	5	0.300	0.400	0.500	0.600
10	4	0.400	0.500	0.600	0.800
7.5	3	0.600	0.700	0.800	1.00
5	2	0.800	1.00	1.00	1.50
2.5	1	2.00	2.00	2.50	3.00
2	0.8	2.00	2.50	3.00	4.00
1.5		3.00	3.00	4.00	5.00
1		4.00	5.00	5.00	5.00

4 - DETERMINATION DES TITRES DES REACTIFS

a. Sel de Mohr ≈ 0.5 N

- Prélever avec une pipette de précision 50 ml de solution de dichromate 0.1N et verser la solution dans un bécher de 400 ml.
- Ajouter 10 ml d'acide sulfurique concentré, laisser au repos pendant 30 minutes.
- Ajouter alors 200 ml d'eau déminéralisée puis laisser refroidir à température ambiante.
- Appeler le programme de titrage GET U 2 - 301.
- Plonger le couple d'électrodes dans la solution.
- Vérifier les paramètres du dosage.
- Effectuer le titrage avec la solution de sel de Mohr.

b. Dichromate ≈ 1 N

Prélever 10 ml de solution de dichromate dans un bécher de 400 ml et opérer comme précédemment. Utiliser la méthode de titrage GET U 2 - 311.

NOTE :

Cette méthode est utilisée pour le titrage du blanc.

Le titre de la solution de sel de Mohr évolue quotidiennement, il est alors possible, connaissant le titre de la solution de dichromate (préalablement déterminé) de mesurer le titre de la solution de sel de Mohr en même temps que l'on effectue le titrage du blanc, il faudra alors modifier la formule de calcul.

5 - DOSAGE DES ECHANTILLONS

- Travailler sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).
- Placer les béchers contenant les échantillons sur une plaque isolante (céramique isotherme).
- Ajouter à la pipette de précision 10 ml de solution de dichromate 1N puis 20 ml d'acide sulfurique concentré.
- Agiter le mélange pendant 1 minute pour permettre une réaction complète.
- Laisser reposer 30 minutes.
- Traiter un échantillon toutes les 3 ou 5 minutes.
- Ajouter 200 ml d'eau déminéralisée et titrer par la solution de sel de Mohr, utiliser les méthodes GET U 2 - 311 pour le titrage du blanc et GET U 2 - 312 pour le titrage des échantillons.

6 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

<i>programme</i>	GET U	2 - 301
	titr. dosimat	2
	electr. input	2
	titr.rate	1.00 ml/min
	anticip.	20
	stop V	12.00 ml
	stop U	-20 mV
	start V	16.00 ml
	EP A U	-350 mV
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>formule de calcul</i>	GET U	2 - 301
	EP1 =	Volume de solution délivré au point équivalent
	F1 =	$C01 * C00 / EP1; 4$
	C00 =	Volume de dichromate prélevé : 50 ml
	C01 =	Titre de la solution de dichromate : 0.1 N
	RSI =	Titre de la solution de sel de Mohr : T_m

<i>programme</i>	GET U	2 - 311
	pause	10 s
	titr. dosimat	2
	electr. input	2
	titr.rate	1.00 ml/min
	anticip.	20
	stop V	22.00 ml
	stop U	-20 mV
	start V	16.00 ml
	EP A U	-350 mV
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3

<i>formule de calcul</i>	GET U	2 - 311
	EP1 =	Volume de solution délivré au point équivalent

Détermination du titre de la solution de bichromate $\approx 1 N$:

F1 =	$C01 * EP1 / C00; 4$
C00 =	Volume de la solution de dichromate à titrer : 10 ml
C01 =	Titre du sel de Mohr : T_m
RS1 =	Titre de la solution de dichromate : T_b

Détermination du titre de la solution de sel de Mohr $\approx 0.5 N$:

F1 =	$C01 * C00 / EP1; 4$
C00 =	Volume de dichromate de titre T_b : 10 ml
C01 =	Titre de la solution de dichromate : T_b
RS1 =	Titre de la solution de sel de Mohr : T_m

<i>programme</i>	GET U	2 - 312
	pause	10 s
	titr. dosimat	2
	electr. input	2
	titr.rate	1.00min
	anticip.	20
	stop V	20.00 ml
	stop U	-20 mV
	start V	7.00 ml
	EP A U	-300 mV
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3

<i>formule de calcul</i>	GET U	2 - 312
	EP1 =	Volume de solution délivré au point équivalent
	F1 =	(C00-EP1)*C01*C02;2;mg
	C00 =	Volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour le blanc
	C01 =	Titre de la solution de sel de Mohr
	C02 =	3.9 (coefficient de conversion)
	RS1 =	Résultat exprimé en mg de C

7 - CALCULS

P_e	Prise d'échantillon en gramme (à ± 0.2 mg)
V_m	Volume de sel de Mohr utilisé pour le contrôle du titre de cette solution
V_b	Volume de sel de Mohr utilisé pour le contrôle du titre de la solution de dichromate ou pour le titrage du blanc
V_e	Volume de sel de Mohr utilisé pour le titrage d'un échantillon
H %	Humidité
Fh	Facteur de correction de l'humidité

$$Fh = (100 + H \%) / 100$$

a. Titre du sel de Mohr ≈ 0.5 N (à partir de la solution de dichromate 0.1N)

$$T_m = 50 * 0.1 / V_m$$

b. Titre du dichromate ≈ 1 N

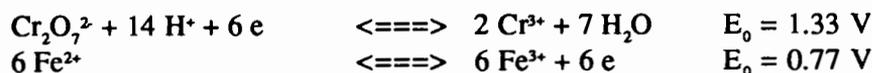
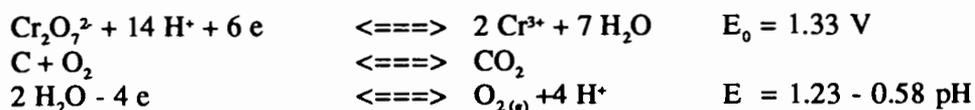
$$T_b = V_m * T_m / 10$$

c. Titre du sel de Mohr ≈ 0.5 N (à partir de la solution de dichromate de titre t_b)

$$T_m = 10 * T_b / V_m$$

d. Teneur en carbone dans l'échantillon

Une solution de dichromate à $1/6 \text{ mol l}^{-1}$ (normale) échange un électron et réagit avec un quart d'atome de carbone ou 3 mg de C :



La réaction d'oxydation, effectuée à froid, n'est pas complète, 77% du carbone organique réagit.

Un millilitre de solution de dichromate $1/6 \text{ mol l}^{-1}$ (N) réagit donc avec $3 * 100/77 = 3.9$ mg de carbone.

$$C \text{ mg g}^{-1} = ((V_b - V_e) * T_m * 3.9/1000) * (1000/P_e) * Fh$$

$$\boxed{C \text{ mg g}^{-1} = (V_b - V_e) * T_m * 3.9/P_e * Fh}$$

ou

$$\boxed{C \text{ mg g}^{-1} = RS1 * Fh/P_e}$$

La teneur en matière organique est calculée à partir de la concentration en carbone, un coefficient de conversion à été défini.

$$\boxed{MO \% = 0.1724 C \text{ mg g}^{-1}}$$

8 - LIMITE DU DOSAGE

La prise d'échantillon doit contenir entre 10 et 25 mg de carbone.

10 mg de C correspondent à $10/3.9 = 2.5$ ml de solution de dichromate $1/6 \text{ mol l}^{-1}$ (N) ou $10 - 2.5 = 7.5$ ml de solution de sel de Mohr à 1 mol l^{-1} (N), de même, 25 mg de C correspondent à 6.5 ml de solution de dichromate $1/6 \text{ mol l}^{-1}$ (N) ou 3.5 ml de solution de sel de Mohr à 1 mol l^{-1} (N).

Dans les conditions du dosage, la solution de sel de Mohr ayant un titre voisin de 0.5 mol l^{-1} , le volume de solution de sel de Mohr utilisé devra être compris entre 7 et 15 ml. Afin de s'assurer des meilleures conditions de précision, nous avons fixé les limites entre 8 et 14 ml.

pH

Le pH du sol est mesuré dans un rapport sol/solution = 1/2.5. Une première mesure est faite avec de l'eau déminéralisée, la seconde est effectuée avec une solution molaire de chlorure de potassium.

1 - APPAREILS

- 2 pH-mètres et électrodes combinées
- Agitateurs magnétiques

2 - REACTIFS

a. Eau déminéralisée bouillie

- Faire bouillir dans un erlen, de l'eau déminéralisée en quantité suffisante (pour la série d'échantillons), pendant 20 minutes.
- Laisser refroidir en mettant en place le piège à CO₂.

b. Chlorure de potassium

- Broyer du chlorure de potassium (KCl) P.A. (préalablement séché une nuit à l'étuve à 105 °C et refroidi au dessiccateur), de façon à obtenir une poudre de granulométrie homogène (0.50 millimètre environ), en quantité suffisante pour analyser la série d'échantillons.

3 - MODE OPERATOIRE

- Peser au trébuchet 20 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2.0 mm, dans un bécher de 100 ml (forme haute).
- Etalonner les pH-mètres à pH 7.0 puis vérifier le pH 4.0.

a. pH eau

- Prendre le premier bécher, ajouter à l'aide d'un distributeur 50 ml d'eau déminéralisée bouillie et agiter à la suspension sur un agitateur magnétique.
- Préparer l'échantillon suivant 3 minutes après (respecter l'intervalle de 3 min entre chaque échantillon).
- Plonger avec précaution les électrodes dans la suspension du premier échantillon. Maintenir l'agitation et laisser l'aiguille du pH-mètre atteindre sa position d'équilibre avant d'effectuer la lecture. Faire la mesure au temps 9 minutes.

Le temps d'agitation est de 9 minutes, il peut être prolongé jusqu'à 12 minutes pour les sols dont le complexe absorbant est faiblement chargé. Il peut encore être prolongé (par pas de 3 minutes pour respecter la préparation des échantillons) pour les sols oxydiques.

b. pH KCl

- La mesure du pH eau ayant été effectuée, ajouter dans le bécher, au moyen d'une mesurette tarée, 3.7 g de chlorure de potassium (KCl) préalablement séché à l'étuve et conservé au dessiccateur.
- Laisser le pH-mètre prendre sa position d'équilibre (une minute environ) puis faire la lecture.
- Arrêter l'agitateur, retirer le bécher, rincer les électrodes avec un jet de pissette d'eau déminéralisée, sécher les électrodes avec du papier "Joseph", et analyser l'échantillon suivant.
- Il convient de vérifier de temps à autre l'étalonnage du pH-mètre.

NOTES :

Les pH-mètres ne doivent être commutés sur "Mesure" que lorsque les électrodes plongent dans la suspension. Remettre en position 0 avant de retirer les électrodes.

Pour un même échantillon, les valeurs mesurées par les 2 pH-mètres ne doivent pas différer de plus de 0.2 unité pH. Dans le cas contraire, vérifier l'étalonnage et l'état des électrodes.

Les bouchons des électrodes doivent toujours être retirés pendant l'étalonnage et l'exécution des mesures.

S'assurer de la présence de cristaux de chlorure de potassium (KCl) dans le fond des électrodes.

Après usage, les électrodes doivent rester plongées dans de l'eau déminéralisée.

CALCAIRE TOTAL

1 - APPAREILS

- Calcimètre Bernard

2 - REACTIFS

a.- Solution d'acide chlorhydrique au 1/2

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 250 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. dans 250 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Homogénéiser.

b. Solution saturée de chlorure de sodium

- Dissoudre 95 g de chlorure de sodium dans 250 ml d'eau déminéralisée bouillante.
- Laisser refroidir à la température ambiante. Des cristaux de chlorure de sodium doivent se former.
- Ajouter quelques cristaux de sulfate de cuivre pour colorer la solution.

Cette solution est destinée au remplissage du réservoir et de la burette du calcimètre.

3 - MESURES

3.1 - ETALONNAGE

- Avant chaque série de mesures, effectuer une courbe étalon à partir de quantités connues de carbonate de calcium P.A. (CaCO_3) préalablement séché à l'étuve à 105 °C et refroidi dans un dessiccateur.
- Introduire dans quatre erlens de 250 ml :

0.100 g de carbonate de calcium			
0.200	"	"	"
0.300	"	"	"
0.400	"	"	"

Effectuer la pesée à ± 0.2 mg.

- Verser entre deux et trois millilitres d'acide chlorhydrique au 1/2 dans un tube à hémolyse (\varnothing 11 mm, hauteur 70 mm, capacité 3ml). S'assurer que la partie extérieure du tube est bien sèche, l'essuyer si nécessaire.
- Humidifier l'échantillon avec un peu d'eau déminéralisée.
- Incliner l'erlen contenant la prise d'échantillon et introduire le tube contenant l'acide.
- Boucher l'erlen avec le bouchon de l'appareil (muni d'un robinet), le système restant à la pression atmosphérique (robinet ouvert).

Opérer avec précaution pour assurer une fermeture étanche ; éviter une manipulation prolongée de l'erlen, la chaleur des mains peut élever de façon non négligeable la température de l'air contenu à l'intérieur de l'erlen.

- A l'aide du réservoir, ajuster le niveau de la solution au 0 de la burette et maintenir le réservoir dans cette position pendant que l'on ferme le système (fermeture du robinet).
 - Agiter l'erlen (utiliser une pince) pour faire couler l'acide sur l'échantillon, tout en essayant de maintenir à un même niveau la solution dans le réservoir et dans la burette.
 - Faire une première lecture du volume de gaz libéré en ajustant au même niveau la solution dans le réservoir et dans la burette.
- Attendre quelques instants et vérifier que le volume n'a pas varié.

3.2 - MESURES DES ECHANTILLONS

- Selon la teneur supposée en calcaire, peser (à ± 0.2 mg) une quantité suffisante de sol (tamisé à 0,2 mm et préalablement séché à l'étuve à 105 °C puis refroidi dans un dessiccateur) pour obtenir un dégagement gazeux de 50 ml environ (la prise d'échantillon n'excèdera pas 5 g).
 - Transvaser la prise d'échantillon dans un erlen de 250 ml.
- Opérer de la même façon que pour les points étalons.

NOTES :

Il est préférable que les volumes mesurés se situent autour d'un point étalon et soient inférieurs à 60 ml.

Afin d'obtenir une meilleure précision, effectuer, chaque fois que cela est possible, deux mesures dans les conditions optimum du dosage puis calculer la valeur moyenne des deux lectures.

4 - CALCULS

La courbe étalon doit être une droite passant par l'origine, il est donc possible d'effectuer les calculs à partir d'un seul point d'étalonnage.

P_{ca}	Poids de carbonate de calcium de l'étalon Ca
V_{ca}	Volume mesurée pour l'étalon Ca
P_c	Poids d'échantillon
V_c	Volume mesurée pour l'échantillon
Fh	Facteur d'humidité = $(100 + H \%) / 100$

$$\text{CaCO}_3 \% = (P_{ca} / V_{ca}) * (V_c / P_c) * 100 * Fh$$

COMPLEXE ECHANGEABLE

EXTRACTION DES BASES ECHANGEABLES SOLS NI SALES, NI GYPSEUX, NI CARBONATES

1 - APPAREIL

-pH-mètre et électrode combinée

2 - REACTIF

a. Solution d'acétate d'ammonium 1 mol l⁻¹ (1 N) à pH 7.0

1/ à partir d'acétate d'ammonium

- Peser 77.1 g d'acétate d'ammonium P.A. dans un bécher de 1 litre.
- Dissoudre l'acétate d'ammonium avec 750 ml d'eau déminéralisée.
- Ajuster le pH à 7.0 avec une solution d'ammoniaque au 1/2 et avec une solution d'acide acétique au 1/2.
- Compléter le volume à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.

2/ à partir d'ammoniaque et d'acide acétique

- Diluer 75.5 ml d'ammoniaque concentré d. 0.92 P.A. avec 400 ml d'eau déminéralisée.
- Diluer 57.0 ml d'acide acétique cristallisable P.A. avec 400 ml d'eau déminéralisée.
- Mélanger les deux solutions, et ajuster le pH à 7.0 à l'aide d'une solution d'ammoniaque au 1/2 et d'une solution d'acide acétique au 1/2.
- Volumer à un litre avec de l'eau déminéralisée.

3 - MODE OPERATOIRE

- Peser au trébuchet, dans un bécher plastique de 250 ml, 10 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2.0 mm.
- Ajouter 60 ml de la solution d'acétate d'ammonium (1N) à pH 7.0.
- Agiter avec une tige Téflon, plusieurs fois, et laisser en contact toute la nuit.
- Le lendemain, filtrer sur filtre blanc Ø 150, en décantant la solution.
- Recueillir la solution claire dans une fiole jaugée de 250 ml.
- Ajouter de nouveau dans le bécher 50 ml de solution d'extraction, agiter 3 fois à 10 minutes d'intervalle, laisser reposer 10 minutes et filtrer en décantant.
- Répéter 2 fois l'opération précédente, puis transvaser la totalité de l'échantillon sur le filtre.
- Rincer le bécher avec la solution d'extraction (à l'aide d'une pissette), filtrer et volumer à 250 ml.
- Homogénéiser par 10 retournements.

NOTE :

Une étude cinétique préalable a permis de montrer que la méthode décrite ci-dessus permet d'extraire plus de 99 % des bases échangeables contenues dans l'échantillon, avec une précision supérieure à 3 % pour le calcium et le magnésium. Les valeurs du potassium étant généralement faibles, la déviation standard se situe autour de 0.02 me % et donne une meilleure idée de la précision. Le sodium est dosé avec une précision voisine de 5 %.

EXTRACTION DES BASES ECHANGEABLES SOLS CARBONATES, SALES OU GYPSEUX

Méthode TUCKER à pH 7.0

1 - APPAREILS

- pH-mètre et électrode combinée
- Agitateur "rouleur"

2 - REACTIFS

a. Solution de chlorure d'ammonium 1 M dans l'éthanol à 63 %

- Dissoudre 53.5 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 310 ml d'eau déminéralisée, puis ajouter 665 ml d'éthanol à 95 % P.A.
- Ajuster le pH à 7.0 avec de l'ammoniaque dilué au 1/6.

b. Solution de chlorure d'ammonium 0.05 M (M/20) dans l'éthanol à 63 %

- Dissoudre 2.675 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 330 ml d'eau déminéralisée puis ajouter 670 ml d'éthanol à 95 % P.A.
- Ajuster le pH à 7.0 avec de l'ammoniaque au 1/6.

3 - EXTRACTION

3.1 - Par filtration :

- Peser 5 g de sol séché à l'air et tamisé à 2.00 mm. Introduire l'échantillon dans un bécher de 100 ml.
- Verser 30 ml de solution de chlorure d'ammonium 1 M à 63 % d'éthanol, agiter avec une baguette en Téflon, à intervalles réguliers, puis laisser reposer toute une nuit.
- Filtrer la solution en décantant, sur filtre blanc Ø 125 mm (ou 110) et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml.
- Reprendre l'échantillon par 25 ml de solution de chlorure d'ammonium 1 M, agiter 3 fois à 10 mn d'intervalle puis laisser reposer et filtrer en décantant, recueillir le filtrat dans la fiole de 250 ml.
- Répéter 3 fois l'opération précédente.
- Puis au moyen d'une pissette contenant la solution alcoolique de chlorure d'ammonium 1 M, faire passer l'échantillon sur le filtre.
- Laver plusieurs fois le filtre et l'échantillon. Laisser la solution s'écouler dans la fiole de 250 ml jusqu'au lendemain.
- Ajouter en agitant, jusqu'au début du col, de l'eau déminéralisée.
- Laisser reposer quelques heures, puis volumer à 250 ml avec l'eau déminéralisée et homogénéiser.

3.2 - Par centrifugation :

- Peser dans un tube de centrifugeuse de 50 (ou 100) ml (tube plastique), 5 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2.00 mm.
- Verser, à l'aide d'une dispensette, 30 ml de la solution de NH_4Cl 1 M à 63 % d'éthanol (pH 7.0) dans chaque tube.
- Boucher les tubes puis les placer dans le portoir de l'agitateur et agiter lentement pendant une heure.
- Laisser en contact une nuit.
- Le matin, agiter pendant 10 minutes.
- Retirer les bouchons puis équilibrer les tubes.

LA DIFFERENCE DE POIDS ENTRE LES TUBES NE DOIT PAS EXCEDER 250 mg

- Centrifuger 5 mn à 2500 tours/minute (la vitesse de centrifugation peut être adaptée à la nature des échantillons, on peut centrifuger à 2000 tours/minute dans le cas d'échantillons argileux).
- Recueillir la solution dans une fiole jaugée de 250 ml en filtrant sur filtre blanc Ø 110.
- Reprendre le culot de centrifugation par 30 ml de solution chlorure d'ammonium M, équilibrer les tubes, les boucher et agiter à la main pour mettre l'échantillon en suspension (utiliser l'agitateur "TOP MIX" si nécessaire) puis placer les échantillons dans le portoir de l'agitateur et agiter pendant 10 minutes (agiter lentement).
- Centrifuger 5 mn comme précédemment et recueillir la solution dans la fiole de 250 ml.
- Répéter 3 fois l'opération précédente.
- Reprendre ensuite le culot par 20 ml de solution de chlorure d'ammonium M/20 (NH_4Cl M/20 / éthanol 63 %).
- Boucher les tubes et agiter à la main ou au Top-Mix pour mettre l'échantillon en suspension, puis placer les échantillons dans le portoir de l'agitateur et agiter doucement pendant 10 minutes.
- Centrifuger 5 mn comme précédemment et recueillir la solution limpide dans la fiole de 250 ml.
- Rincer le filtre plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée
- Volumer avec de l'eau déminéralisée. Opérer en deux fois :
 - Compléter le volume de la fiole avec de l'eau déminéralisée jusqu'au niveau du col, en agitant.
 - Laisser reposer une nuit, compléter à 250 ml avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

NOTE :

Il peut être préférable d'extraire préalablement les sels par une solution d'éthanol à 70 % (se reporter à : Extractions des sels par l'éthanol). Après extraction des sels, reprendre le culot de centrifugation par 30 ml de solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) molaire dans l'éthanol à 63 % et extraire les bases échangeables selon le protocole décrit précédemment.

SOLS GYPSEUX

Si les sols sont gypseux (ou riches en sulfates), il est nécessaire de doser les sulfates extraits avec les bases échangeables.

- Prélever 50 ml d'extrait de bases échangeables dans un bécher de 100 ml forme basse et évaporer lentement à sec.
- Reprendre le contenu du bécher par 6 ml d'une solution d'eau de Lefort (1 vol. HCl concentré pour 2 vol. HNO₃ concentré).
- Couvrir d'un verre de montre et laisser digérer à froid pendant quatre à cinq heures, puis chauffer doucement jusqu'à disparition des vapeurs rousses (une nuit).
- Enlever le verre de montre et évaporer de nouveau à sec sans faire bouillir. Laisser refroidir.
- Reprendre le résidu par quelques millilitres d'acide chlorhydrique à 1.25 % et chauffer doucement sur plaque chauffante, jusqu'à complète dissolution des sels.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Filtrer sur filtre blanc Ø 90 mm et recueillir la solution dans une fiole jaugée de 50 ml.
- Laver le bécher et le filtre avec la solution d'acide chlorhydrique à 1.25 %.
- Volumer avec la solution d'acide chlorhydrique à 1.25 % et homogénéiser.

Pour le dosage des sulfates, se reporter au mode opératoire du dosage des sulfates dans les extraits aqueux acidifiés (Méthodes d'analyses d'eaux et d'extraits aqueux).

DOSAGE DES BASES PAR SPECTROMETRIE

1 - APPAREILS

- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

a. Solution d'eau de LEFORT (la solution ne se conserve pas).

Réactif à préparer sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Prélever avec une éprouvette 100 ml d'acide nitrique concentré d. 1.39.
- Transvaser l'acide nitrique dans un erlenmeyer de 250 ml.
- Prélever avec une éprouvette, 50 ml d'acide chlorhydrique concentré d. 1.18.
- Verser lentement et en agitant avec une baguette de verre, l'acide chlorhydrique, dans l'acide nitrique.

b. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée
- Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).
- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Agiter jusqu'à complète dissolution.
- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

c. Solution de lanthane à 2 %

- Diluer 80 ml de la solution de lanthane à 25 % avec de l'eau déminéralisée, compléter le volume à un litre avec l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Solution de fond

- Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire à l'aide d'un distributeur automatique,
 - 150 ml de solution de chlorure d'ammonium 1 M dans l'éthanol à 63 %
 - 20 ml de solution de chlorure d'ammonium M/20 dans l'éthanol à 63 %
 - 20 ml de la solution de lanthane à 25 %
- Compléter la solution à 500 ml avec de l'eau déminéralisée.

3 - PREPARATION DES EXTRAITS

- Prélever à la pipette de précision 25 ml (extraction à l'acétate d'ammonium) ou 50 ml (extraction au chlorure d'ammonium : méthode Tucker à pH 7.0) de la solution d'extraction des bases échangeables.
- Introduire la prise dans un bécher de 100 ml.
- Mettre le bécher sur plaque chauffante et évaporer sans ébullition.
- Réduire la température de la plaque chauffante quand il reste 10 ml de solution à évaporer.
- Poursuivre doucement l'évaporation et amener le contenu du bécher à sec.
- Laisser refroidir.
- Reprendre le contenu du bécher par 6 ml d'une solution d'eau de Lefort (1 vol. HCl concentré pour 2 vol. HNO₃ concentré).
- Couvrir d'un verre de montre et laisser digérer à froid pendant quatre à cinq heures, puis chauffer doucement jusqu'à disparition des vapeurs rousses (une nuit).
- Enlever le verre de montre et évaporer de nouveau à sec sans faire bouillir. Laisser refroidir.
- Reprendre le résidu par 5 ml d'eau déminéralisée, ajouter 1 ml d'acide perchlorique concentré, couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer doucement sans ébullition pendant 1 heure.
- Laisser refroidir.
- Filtrer le contenu du bécher sur filtre bleu Ø 90 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 50 ml contenant 2 ml d'une solution de lanthane à 25 % (solution de chlorure de lanthane).
- Laver le bécher et le filtre plusieurs fois à l'eau déminéralisée
- Volumer à 50 ml et homogénéiser.

NOTE :

Dans le cas d'extraits au chlorure d'ammonium 1 M en milieu éthanol (Méthode Tucker à pH 7.0), effectuer les mesures directement sur l'extrait dilué au 1/2 avec la solution de lanthane à 2 %. Si la concentration de l'extrait ainsi dilué est encore trop élevée, effectuer la dilution appropriée à partir de l'extrait dilué au demi ; utiliser la solution de fond comme diluant.

4 - GAMMES ETALONS

a. Calcium

* Solution de calcium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Ca 1 g l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de calcium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8250

mode	µl Ca 1 g l ⁻¹	Ca mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25 %
D. :	4000	20.00	200	4	8
D. :	1500	15.00	100	2	4
D. :	2000	10.00	200	4	8
D. :	500	5.00	100	2	4
D. :	250	2.50	100	2	4

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

NOTE :

Si la mesure doit être effectuée sur l'extrait dilué au demi (extraction par la solution de chlorure d'ammonium 1 M en milieu éthanol), préparer la gamme étalon suivante.

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8250

mode	µl Ca 1 g l ⁻¹	Ca mg l ⁻¹	fiolle ml	ml NH ₄ Cl 1 M	ml NH ₄ Cl M/20	ml La 25 %
D. :	4000	20.00	200	60	8	8
D. :	1500	15.00	100	30	4	4
D. :	2000	10.00	200	60	8	8
D. :	500	5.00	100	30	4	4
D. :	250	2.50	100	30	4	4

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Magnésium

* Solution de magnésium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Mg 1 g l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- A partir de la solution de magnésium à 1 g l⁻¹, préparer dans des fioles jaugées, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Mg 1 g l ⁻¹	Mg mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25 %
D. :	2000	10.00	200	4	8
D. :	750	7.50	100	2	4
D. :	1000	5.00	200	4	8
D. :	250	2.50	100	2	4
D. :	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

NOTE :

Si la mesure doit être effectuée sur l'extrait dilué au demi (extraction par la solution de chlorure d'ammonium 1 M en milieu éthanol), préparer la gamme étalon suivante.

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Mg 1 g l ⁻¹	Mg mg l ⁻¹	fiole ml	ml NH ₄ Cl 1M	ml NH ₄ Cl M/20	ml La 25 %
D. :	2000	10.00	200	60	8	8
D. :	750	7.50	100	30	4	4
D. :	1000	5.00	200	60	8	8
D. :	250	2.50	100	30	4	4
D. :	200	1.00	200	60	8	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Potassium

* Solution de Potassium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" K 1 g l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- A partir de la solution de potassium à 1 g l⁻¹, préparer dans des fioles jaugées, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl K 1 g l ⁻¹	K mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25 %
D. :	2000	10.00	200	4	8
D. :	750	7.50	100	2	4
D. :	1000	5.00	200	4	8
D. :	250	2.50	100	2	4
D. :	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

NOTE :

Si la mesure doit être effectuée sur l'extrait dilué au demi (extraction par la solution de chlorure d'ammonium 1 M en milieu éthanol), préparer la gamme étalon suivante:

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl K 1 g l ⁻¹	K mg l ⁻¹	fiole ml	ml NH ₄ Cl 1M	ml NH ₄ Cl M/20	ml La 25 %
D. :	2000	10.00	200	60	8	8
D. :	750	7.50	100	30	4	4
D. :	1000	5.00	200	60	8	8
D. :	250	2.50	100	30	4	4
D. :	200	1.00	200	60	8	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Sodium

* Solution de Sodium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Na 1 g l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- A partir de la solution de sodium à 1 g l⁻¹, préparer dans des fioles jaugées, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Na 1 g l ⁻¹	Na mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D. :	2000	10.00	200	4	8
D. :	750	7.50	100	2	4
D. :	1000	5.00	200	4	8
D. :	250	2.50	100	2	4
D. :	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

NOTE :

Si la mesure doit être effectuée sur l'extrait dilué au demi (extraction par la solution de chlorure d'ammonium 1 M en milieu éthanol), préparer la gamme étalon suivante.

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Na 1 g l ⁻¹	Na mg l ⁻¹	fiole ml	ml NH ₄ Cl 1M	ml NH ₄ Cl M/20	ml La 25 %
D. :	2000	10.00	200	60	8	8
D. :	750	7.50	100	30	4	4
D. :	1000	5.00	200	60	8	8
D. :	250	2.50	100	30	4	4
D. :	200	1.00	200	60	8	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

5 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

a. Calcium

Programme	42
Mode	Absorbance
Position de la lampe	2
λ	422.7 nm
Intensité	10 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	235.8
Flamme	Air/Acétylène
Débit	4/1.75
Délai	10 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	3
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	45 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	10 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

b. Magnésium

Programme	41
Mode	Absorbance
Position de la lampe	1
λ	285.2 nm
Intensité	4 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	267.1
Flamme	Air/Acétylène
Débit	4/1.5
Délai	10 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	3
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	45 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

c. Potassium

Programme	44
Mode	Absorbance
Position de la lampe	4
λ	766.5 nm
Intensité	5 mA
Fente	1.0
Photomultiplicateur	313.9
Flamme	Air/Acétylène
Débit	4/1.5
Délai	10 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	3
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	45 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

d. Sodium

Programme	43
Mode	Absorbance
Position de la lampe	3
λ	589.6 nm
Intensité	5 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	248.3
Flamme	Air/Acétylène
Débit	4/1.5
Délai	10 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	3
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	45 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

6 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l⁻¹

C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
d	dilution = 1/x
Z	Charge ionique de l'élément
V _p	Volume d'extrait prélevé (25 ml pour l'extrait à l'acétate, 50 ml pour l'extrait au chlorure d'ammonium) puis volumé à 50 ml
P _e	Prise d'échantillon (10 g pour l'extrait à l'acétate, 5 g pour l'extrait au chlorure d'ammonium)

$$\text{élément mg l}^{-1} = (C_e * x) - C_b$$

$$\text{élément me l}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) / (\text{poids moléculaire} / Z)$$

$$\text{élément me/100 g} = \text{élément me l}^{-1} * (50 * 250) / (1000 * V_p) * (100/P_e) * Fh$$

$$100 * (50 * 250) / (1000 * V_p * P_e) = \text{constante} = 5$$

$$\text{élément me/100 g} = 5 * ((C_e * x) - C_b) / (\text{poids moléculaire}/Z) * Fh$$

$$\text{Ca me/100g} = 5 * ((C_e * x) - C_b) / (40.08/2) * Fh$$

$$\boxed{\text{Ca me/100g} = \text{Ca mg l}^{-1} * 0.2495 * Fh}$$

$$\text{Mg me/100 g} = \text{Mg mg l}^{-1} * 5 / (24.312/2) * Fh$$

$$\boxed{\text{Mg me/100 g} = \text{Mg mg l}^{-1} * 0.4113 * Fh}$$

$$\text{K me/100 g} = \text{K mg l}^{-1} * (5/39.102) * Fh$$

$$\boxed{\text{K me/100 g} = \text{K mg l}^{-1} * 0.1279 * Fh}$$

$$\text{Na me/100 g} = \text{Na mg l}^{-1} * (5/22.9898) * Fh$$

$$\boxed{\text{Na me/100 g} = \text{Na mg l}^{-1} * 0.2175 * Fh}$$

DETERMINATION DE LA CAPACITE D'ECHANGE

METHODE PAR SATURATION AU CHLORURE DE CALCIUM

EXTRACTION

1 - APPAREIL

- pH mètre et électrode combinée

2 - REACTIFS

a. Solution de chlorure de calcium 0.5 mol l⁻¹ ou 1N

- Dissoudre, dans un bécher de un litre, 73.5 g de chlorure de calcium P.A. (CaCl₂, 2H₂O) avec 800 ml d'eau déminéralisée.
- Ajouter 15 ml de triéthanolamine pure puis 5 ml d'acide nitrique concentré P.A.
- Compléter le volume à un litre et bien homogénéiser.
- Laisser reposer quelques heures puis ajuster le pH à 7.0 en utilisant des solutions d'acide nitrique ou de triéanolamine au 1/10°.

b. Solution de chlorure de calcium 0.025 mol l⁻¹ ou N/20

- Prélever 50 ml de la solution de chlorure de calcium 0,5 mol l⁻¹ (ou 1N) et diluer à un litre avec de l'eau déminéralisée.
- Vérifier le pH 7.0 et ajuster si nécessaire, comme décrit ci-dessus.

c. Solution de chlorure de calcium 0.005 mol l⁻¹ ou N/100

- Prélever 10 ml de la solution de chlorure de calcium 0,5 mol l⁻¹ (ou 1N) et diluer à un litre avec de l'eau déminéralisée

d. Solution de nitrate de potassium 1 mol l⁻¹ (1N)

- Dissoudre 101 g de nitrate de potassium P.A. (KNO₃) avec de l'eau déminéralisée.
- Volumer à un litre et homogénéiser.

3 - MODE OPERATOIRE

- Peser 10 g (± 0.01 g) de sol dans un bécher plastique de 250 ml.
- Ajouter 75 ml de solution de chlorure de calcium (CaCl_2) 0.5 mol l^{-1}
- Agiter plusieurs fois avec une baguette (PVC ou Téflon) et laisser en contact toute une nuit.
- Le matin, filtrer la solution décantée sur filtre blanc $\varnothing 125$ mm et recueillir le filtrat dans un bécher de 600 ml (bécher plastique).
- Ajouter 60 ml de solution de CaCl_2 0.5 mol l^{-1} , agiter 3 fois à 10 minutes d'intervalle, laisser décanter 5 minutes et filtrer comme précédemment.
- Répéter 5 fois l'opération précédente avec 60 ml de solution de CaCl_2 0.5 mol l^{-1}
- Puis transvaser la totalité de l'échantillon sur le filtre, à l'aide d'une pissette contenant la solution de CaCl_2 0.5 mol l^{-1} , rincer le bécher et le filtre plusieurs fois (jusqu'à 500 ml environ).
- Laisser égoutter.
- Reprendre le filtre contenant l'échantillon, le déchirer et le mettre dans le bécher de 250 ml.
- Ajouter 50 ml de solution de chlorure de calcium (CaCl_2) 0.005 mol l^{-1} ; agiter plusieurs fois (et laisser reposer toute une nuit).
- Filtrer la solution décantée sur filtre blanc $\varnothing 125$ ou 150 mm et recueillir le filtrat dans un bécher de 600 ml (bécher plastique).
- Reprendre l'échantillon par 50 ml de solution de chlorure de calcium 0.005 mol l^{-1} , agiter 3 fois à 10 minutes d'intervalle, laisser décanter 5 minutes et filtrer comme précédemment.
- Répéter 2 fois l'opération précédente avec 50 ml de solution de CaCl_2 0.005 mol l^{-1} .
- Puis transvaser la totalité de l'échantillon sur le filtre à l'aide d'une pissette contenant la solution de CaCl_2 0.005 mol l^{-1} , rincer le bécher et le filtre plusieurs fois, (jusqu'à 250 ml environ) et laisser égoutter.
- Reprendre le filtre contenant l'échantillon et le mettre dans un bécher de 250 ml. Déchirer le filtre.
- Ajouter 75 ml d'une solution de nitrate de potassium (KNO_3) à 1 mol l^{-1}
- Agiter plusieurs fois et laisser en contact une nuit.
- Filtrer la solution décantée sur un filtre blanc $\varnothing 150$ mm et recueillir le filtrat dans une fiole de 500 ml.
- Reprendre l'échantillon par 60 ml de solution de (KNO_3) à 1 mol l^{-1} , agiter 3 fois à 10 minutes d'intervalle, laisser décanter 5 minutes et filtrer comme précédemment.
- Répéter 5 fois l'opération précédente avec 60 ml de solution de (KNO_3) à 1 mol l^{-1}
- Transvaser la totalité de l'échantillon sur le filtre, à l'aide d'une pissette de (KNO_3) à 1 mol l^{-1} . laver plusieurs fois le bécher et le filtre et volumer à 500 ml.

NOTE :

Si la capacité d'échange est déterminée par dosage titrimétrique du calcium et du chlorure (dosage du calcium par l'EDTA et dosage du chlorure par le nitrate d'argent) il est préférable d'utiliser la solution de chlorure de calcium 0.025 mol l^{-1} (à la place de la solution de chlorure de calcium 0.005 mol l^{-1} utilisée dans la méthode décrite ci-dessus) pour éliminer l'excès de chlorure de calcium pouvant être retenu par le sol avant de déplacer le calcium par la solution de nitrate de potassium.

DOSAGE DU CALCIUM

1 - APPAREILS

- Diluteur "Microlab 1000"
- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

a. Solution de crésolphtaléine complexone à 0.5%

- Dissoudre dans un erlen de 500 ml :
- 250 mg de crésolphtaléine complexone (ou métalphtaléine ou ortho crésolphtaléine complexone ou pourpre de phtaléine) avec 450 ml d'eau déminéralisée
- Ajouter 10,5 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Compléter le volume à 500 ml.

b. Solution tampon

(Utiliser des lunettes et des gants de protection).

- Dans un bidon de 5 litres contenant 3 litres d'eau déminéralisée, dissoudre 2 g de cyanure de potassium puis verser, lentement et en agitant, 600 ml de diéthylamine pure.
- Ajuster le pH à 10.5 avec de l'acide chlorhydrique concentré (environ 400 ml).
- Compléter le volume à 4 litres avec de l'eau déminéralisée.

Le cyanure est un poison violent

Respecter l'ordre d'addition des réactifs, ne jamais verser d'acide sur le cyanure.

NOTES :

La préparation de la crésolphtaléine complexone en milieu acide permet une longue conservation de la solution.

La crésolphtaléine complexone peut être dissoute dans la solution tampon, soit 2 g pour 4 litres de tampon.

Dans les sols contenant de la giobertite (carbonate de magnésium) utiliser une solution d'oxine qui masquera le magnésium :

Dissoudre 200 mg d'oxine dans 20 ml d'éthanol P.A. et compléter à 100 ml avec la solution Tampon à pH 10.5.

La solution d'oxine sera introduite par le premier tube "Tampon" du manifold.

3 - GAMME ETALON

a. Solution de calcium à 0.5 mol l⁻¹ ou 1N

- Dissoudre dans un erlen de 500 ml, avec de l'acide chlorhydrique au 1/2, en quantité suffisante (environ 9 ml), 5.030 g de carbonate de calcium P.A. (CaCO₃) séché à 105 °C et conservé dans un dessiccateur.
- Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Volumer avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Solution de calcium 0.05 mol l⁻¹ (0.1N) en milieu KNO₃ 1 mol l⁻¹

- Diluer, dans une fiole jaugée de 100 ml, 10 ml de la solution de calcium à 0.5 mol l⁻¹ avec la solution de nitrate de potassium 1 mol l⁻¹.
- Volumer à 100 ml avec la solution de nitrate de potassium 1 mol l⁻¹ et homogénéiser.

c. Solution de nitrate de potassium 1 mol l⁻¹ (1N)

- Dissoudre 101 g de nitrate de potassium P.A. (KNO₃) avec de l'eau déminéralisée.
- Volumer à un litre et homogénéiser.

d. Gamme étalon

- Préparer, dans des fioles jaugées, à partir de la solution de calcium à 0.05 mol l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programmes xx, yy et zz

Syr. :	10000 µl	
Asp. speed :	30	
Dis. speed :	15	
A :	7500	programme xx
A :	6000	programme yy
A :	8000	programme zz

mode	µl Ca 0.05 mol l ⁻¹	Ca me l ⁻¹	fiole ml	programme
D.	500	0.50	100	xx
D.	1000	1.00	"	xx
D.	2000	2.00	"	xx
D.	4000	4.00	"	xx
D.	6000	6.00	"	yy
D.	8000	8.00	"	zz

Compléter le volume avec la solution de nitrate de potassium à 1 mol l⁻¹.

4 - MANIFOLD

Filtre	590 nm
Cellule	15 mm
Prélèvement	30 l/l

5 - CALCULS

Les résultats sont exprimés directement en mg l^{-1}

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$

$$\text{Ca}^{++} \text{ mg}\% = ((C_e * x) - C_b) * (500/1000) * (100/10)$$

$$\text{Ca}^{++} \text{ mg}\% = 5((C_e * x) - C_b)$$

DOSAGE DES CHLORURES

1 - APPAREILS

- Diluteur "Microlab 1000"
- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

a. Solution d'acide nitrique au 1/2 (~ 6N)

Sous une hotte, porter des gants et des lunettes de protection.

- Verser, dans un bécher de un litre contenant 400 ml d'eau distillée, par petites fractions et en agitant, 540 ml d'acide nitrique concentré P.A de densité 1,33 (ou 415 ml d'acide nitrique de densité 1.40).
- Laisser refroidir.
- Volumer à un litre et homogénéiser.

b. Solution de Thiocyanate mercurique

Porter des gants et des lunettes de protection.

- Dissoudre 0,65 g de thiocyanate mercurique avec 900 ml d'eau déminéralisée chaude.
- Laisser refroidir et compléter à un litre.

Ce produit est très toxique, il doit être manipulé avec précaution. Après usage les solutions seront récupérées dans un récipient dans lequel on ajoutera une quantité équivalente (1 g) de sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$). Le mercure sera précipité sous forme de sulfure de mercure insoluble (noir), les solutions pourront alors être rejetées à l'égout.

c. Solution d'alun ferrique en milieu acide nitrique ~ 6N

- Dissoudre 60 g de sulfate de Fer III et d'ammonium ($\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2, 12 \text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'acide nitrique 6N.

d. Réactif de coloration

Ce réactif doit être préparé juste avant l'emploi

- Mélanger 435 ml de solution de Thiocyanate mercurique et 240 ml de solution d'alun de fer (III).

3 - GAMME ETALON

a. Solution de chlorure à 0.1 mol l⁻¹

- Peser 7.462g de chlorure de Potassium P.A. (préalablement séché à l'étuve à 105 °C et refroidi dans un dessiccateur) et dissoudre avec de l'eau déminéralisée.
- Transvaser la solution dans une fiole jaugée de un litre et volumer.
- Homogénéiser.

b. Solution de nitrate de potassium 1 mol l⁻¹ (1N)

- Dissoudre 101 g de nitrate de potassium P.A. (KNO₃) avec de l'eau déminéralisée.
- Volumer à un litre et homogénéiser.

c. Gamme étalon

- Préparer, dans des fioles jaugées, à partir de la solution de chlorure à 0.1 mol l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme vv.

Syr. : 500 µl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A : 2200

mode	µl Cl 0.1 mol l ⁻¹	Cl me l ⁻¹	fiole ml
D.	100	0.100	100
D.	100	0.200	50
D.	200	0.400	"
D.	400	0.600	"
D.	600	0.800	"
D.	800	1.000	"

Compléter le volume avec la solution de nitrate de potassium à 1 mol l⁻¹.

4 - MANIFOLD

Filtre	480 nm
Cellule	199-B021-01
Cuve	15 mm
Prélèvement	40 2/1

5 - CALCULS

Les résultats sont exprimés directement en me l^{-1}

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$
H %	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = $(100 + H \%) / 100$

$$\text{Cl}^- \text{ me}\% = ((C_e * x) - C_b) * (500/1000) * (100/10)$$

$$\text{Cl}^- \text{ me}\% = 5((C_e * x) - C_b)$$

$$\text{CEC me}\% = (\text{Ca}^{++} \text{ me}\% - \text{Cl}^- \text{ me}\%) * \text{Fh}$$

METHODE PAR SATURATION AU CHLORURE D'AMMONIUM

Méthode TUCKER à pH 7.0

EXTRACTION

1 - APPAREILS

- pH mètre et électrode combinée
- Agitateur rotatif type "roller"

2 - REACTIF

Solution de nitrate de potassium 1.5 mol l⁻¹ et de calcium 0.25 mol l⁻¹ (KNO₃ 1.5 N et Ca(NO₃)₂, 4H₂O 0.5N)

- Dissoudre 150 g de nitrate de potassium dans 800 ml d'eau déminéralisée, ajouter 60 g de nitrate de calcium et volumer à un litre.

Dans le cas où l'on ne dispose pas de nitrate de calcium, ce réactif peut être préparé à partir de carbonate de calcium et d'acide nitrique :

- Dissoudre 25 g de carbonate de calcium (Ca CO₃) avec 138 ml d'acide nitrique au 1/4 (34.5 ml d'acide nitrique concentré (densité 1.40) dilué à 138 ml avec de l'eau déminéralisée). Cette solution contient l'équivalent de 60 g de nitrate de calcium (Ca (NO₃)₂, 4H₂O).

3 - MODE OPERATOIRE

- Après extraction des bases échangeables, reprendre le culot de centrifugation par 30 ml de solution de nitrate de potassium et de calcium.
- Boucher les tubes et agiter vigoureusement à la main pour mettre l'échantillon en suspension.
- Placer les tubes dans le portoire de l'agitateur et agiter pendant 10 minutes.
- Equilibrer les tubes.

LA DIFFERENCE DE POIDS ENTRE LES TUBES NE DOIT PAS EXCEDER 250 mg

- Centrifuger 5 mn comme précédemment et recueillir la solution claire dans une fiole jaugée de 100 ml.
 - Répéter deux fois l'opération précédente avec 30 ml de solution de nitrate de potassium et de calcium.
- Après la 3ème opération :
- * Si l'ammonium est dosé immédiatement, volumer avec de l'eau déminéralisée.
 - * Si l'ammonium doit être dosé un autre jour, ajouter dans la fiole 1 ml d'acide nitrique P.A. concentré puis volumer avec de l'eau déminéralisée.

DOSAGE DE L'AMMONIUM

A - DOSAGE PAR DISTILLATION

A 1 - APPAREILS

- Poste de distillation "Büchi 323"
- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dossimat Metrohm 655"
- Burette de 5 ou 10 ml
- Electrode de verre combinée

A 2 - REACTIFS

a. Acide sulfurique 0.025 mol l⁻¹ ou N/20

A partir d'une ampoule "Titrisol" 0.1 mol l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de deux litres.
- Volumer avec de l'eau déminéralisée et bien homogénéiser.

b. Solution d'hydroxyde de sodium 12.5 N

Opérer derrière un écran et porter des lunettes de protection.

- Verser lentement, par petites fractions (jusqu'à dissolution totale), 500 g de soude dans un erlen contenant 750 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée

c. Solution d'acide borique à 40 g l⁻¹

- Dissoudre 40 g d'acide borique (H₃BO₃) P.A. avec de l'eau déminéralisée q.s.p. un litre.

A.3 - DISTILLATION

Programmer le distillateur :

Eau distillée	15 ml
Soude	30 ml
Délai	10 s
Temps de distillation	5 min

- Ouvrir l'arrivée d'eau de refroidissement.
- Vérifier si les réservoirs de soude et d'eau déminéralisée sont suffisamment remplis.
- Introduire 20 ml d'échantillon dans un matras.
- Distiller et recueillir le distillat dans un bécher de 250 ml contenant 20 ml d'acide borique, la pointe du réfrigérant doit plonger de quelques millimètres seulement dans la solution. L'appareil s'arrête automatiquement.
- Retirer le bécher et laver l'extrémité du réfrigérant.

A 4 - TITRAGE

- Après avoir étalonné le titroprocesseur, à pH 7.0 et 4.0, appeler le programme de titrage de l'ammonium dans les capacités d'échange (GET pH 1 - 0331 pour le titrage du blanc et GET pH 1 - 0332).
- Vérifier les paramètres du dosage.
- Effectuer les titrages avec l'acide sulfurique 0.025 mol l⁻¹ ou N/20.
- Vérifier régulièrement le titre de la solution d'acide en dosant 5 ml d'une solution de carbonate de sodium 0.025 mol l⁻¹ (ou N/20), utiliser le programme GET pH 1 - 0110.
- Vérifier le bon fonctionnement de l'appareil en distillant 10 ml de solution de chlorure d'ammonium 0,04 mol l⁻¹ (N/25). Effectuer plusieurs mesures, celles-ci permettront de déterminer la précision du dosage qui est inférieure à 1 %.

A 5 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

<i>programme</i>	GET pH	1 - 0110
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	1 ml/min
	anticip.	8
	stop V	10.00 ml
	stop pH	3.50
	stop EP A pH	8.30
	stop EP B pH	4.30
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>formule de calcul</i>	GET pH	1 - 0110
	EP1 =	Volume de solution d'acide sulfurique (ou chlorhydrique) délivré au point équivalent
	F1 =	(C01*C00)/EP1;4;
	C00 =	Volume de solution de carbonate de sodium
	C01 =	Titre de la solution de carbonate de sodium
	RS1 =	Résultat exprimé en eq l ⁻¹
<i>programme</i>	GET	pH 1 - 0331
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	.50 ml/min
	anticip.	5
	stop pH	3.50
	stop EP#	1
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3

programme

GET pH 1 - 0332

pause 5 s
titr. dosimat 1
electr. input 1
titr.rate 1.00 ml/min
anticip. 5
stop pH 3.50
stop EP# 1
start pH 7.00
EP A pH 4.80
temp. xx.x °C
EP crit. 3

formules de calcul

GET pH 1 - 0332

EP1 = Volume de solution d'acide sulfurique (ou chlorhydrique) délivré au point équivalent
F1 = (EP1-C00)*C01*C02;3;mmol
C00 = Valeur du blanc
C01 = Titre de la solution d'acide sulfurique
C02 = 100 (coefficient de conversion : (100/20)*(100/5))
RS1 = Résultat exprimé en me %

A 6 - CALCULS

V_c
 V_b
t

Volume d'acide sulfurique nécessaire pour titrer un échantillon
Volume d'acide sulfurique nécessaire pour titrer le blanc
Titre de la soude (# 0.05 mol l⁻¹)

$$\text{NH}_4^+ \text{ me\%} = (V_c - V_b)t * (100/20) * (100/5)$$

$$\text{NH}_4^+ \text{ me\%} = (V_c - V_b) * 100 t$$

ou

$$\text{NH}_4^+ \text{ me\%} = \text{RS1}$$

B - DOSAGE PAR TITRIMETRIE

B 1 - APPAREILS

- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dossimat Metrohm 655"
- Burette de 5 ou 10 ml
- Electrode de verre combinée

B 2 - REACTIFS

a. Solution de soude 0.05 mol l⁻¹ ou N/20

à partir d'une solution "Titrisol" 0.10 mol l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de deux litres. Volumer avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Contrôler le titre en dosant 5 ml de solution d'acide sulfurique N/20.

b. Solution de formaldéhyde au 1/2, à pH 8.20

- Préparer la solution sous hotte (porter des gants et des lunettes de protection).
- Filtrer 500 ml de la solution de formol (formaldéhyde) à 30 % et ajouter 400 ml d'eau déminéralisée A l'aide d'une solution de soude environ N, élever le pH de la solution entre 8 et 8.20, puis juste avant dosage, ajuster le pH à 8.20 avec la solution de soude N/20.

B 3 - TITRAGE

Après avoir étalonné le titroprocesseur (Mode pH),

- Prélever 10 ml de la solution à doser, ajouter 8 ml de la solution de formaldéhyde à pH 8.20.
- Agiter la solution quelques minutes avant le dosage.
- Plonger l'électrode de verre (combinée) et la pointe de burette dans la solution à analyser. La pointe de pipette doit se trouver au milieu du vortex.
- Appeler le programme de titrage (GET pH 1 - 1131 pour la mesure du blanc puis GET pH 1 - 1132 pour la mesure des échantillons).
- Vérifier les paramètres du dosage.
- Effectuer le titrage avec la solution de soude 0.05 mol l⁻¹ (ou N/20).
- Vérifier régulièrement le titre de la solution de soude 0.05 mol l⁻¹ en dosant 5 ml d'une solution d'acide sulfurique 0.025 mol l⁻¹ (ou N/20), utiliser le programme GET pH 1 - 0110.

B 4 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

<i>programme</i>	GET pH	1 - 0110
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	1 ml/min
	anticip.	8
	stop V	10.00 ml
	stop pH	3.50
	stop EP A pH	8.30
	stop EP B pH	4.30
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>formule de calcul</i>	GET pH	1 - 0110
	EP1 =	Volume de solution de soude délivré au point équivalent
	F1 =	(C01*C00)/EP1;4;
	C00 =	Volume de solution d'acide sulfurique
	C01 =	Titre de la solution d'acide sulfurique
	RS1 =	Résultat exprimé en eq l ⁻¹
<i>programme</i>	GET pH	1 - 1131
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	.70 ml/min
	anticip.	8
	stop V	30.00ml
	stop pH	10.00
	EP A pH	5.00
	EP B pH	8.20
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3

programme

GET pH	1 - 1132
pause	10 s
titr. dosimat	1
electr. input	1
titr.rate	0.70 ml/min
anticip.	6
stop V	30.00 ml
stop pH	9.2
stop EP#	2
start pH	5.0
EP A pH	8.00
temp.	xx.x °C
EP crit.	3

formules de calcul

GET pH	1 -1132
EP1 =	Volume de solution de soude délivré au point équivalent
F1 =	(EP1 - C00)*C01*C02;3;mmol
C00	Valeur du blanc
C01 =	Titre de la solution de soude
C02 =	200 (coef. de conversion :(100/10)*(100/5))
RS1 =	Résultat exprimé en me %

B 5 - CALCULS

V_e	Volume de soude utilisé pour doser un échantillon
V_b	Volume de soude utilisé pour doser le blanc
T	Titre de la soude

$$\text{NH}_4^+ \text{ me\%} = (V_e - V_b)t * (100/10) * (100/5)$$

$$\boxed{\text{NH}_4^+ \text{ me\%} = (V_e - V_b)t * 200}$$

ou

$$\boxed{\text{NH}_4^+ \text{ me\%} = \text{RS1}}$$

DOSAGE DES CHLORURES

A - DOSAGE COLORIMETRIQUE

A 1 APPAREILS

- Diluteur "Microlab 1000"
- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur

A 2 - REACTIFS

a. Solution d'acide nitrique au 1/2 (~ 6 N)

Sous une hotte, porter des gants et des lunettes de protection.

- Dans un bécher de un litre contenant 400 ml d'eau distillée.
- Verser, par petites fractions, et en agitant, 540 ml d'acide nitrique concentré P.A de densité 1.33 (ou 415 ml d'acide nitrique de densité 1.40).
- Laisser refroidir.
- Volumer à un litre et homogénéiser.

b. Solution de Thiocyanate mercurique

Porter des gants et des lunettes de protection.

- Dissoudre 0.65 g de thiocyanate mercurique avec 900 ml d'eau déminéralisée chaude.
- Laisser refroidir et compléter à un litre.

Ce produit est très toxique, il doit être manipulé avec précaution. Après usage les solutions seront récupérées dans un récipient dans lequel on ajoutera une quantité équivalente (1 g) de sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Le mercure sera précipité sous forme de sulfure de mercure insoluble (noir), les solutions pourront alors être rejetées à l'égout.

c. Solution d'alun ferrique en milieu acide nitrique 6N

- Dissoudre 60 g de sulfate de Fer (III) et d'ammonium ($\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'acide nitrique 6N .

d. Réactif de coloration

Ce réactif doit être préparé juste avant l'emploi

- Mélanger 435 ml de solution de Thiocyanate mercurique et 240 ml de solution d'alun de fer (III).

A 3 - GAMME ETALON

a. Solution de chlorure à 0.1 mol l⁻¹

- Peser 7.462g de chlorure de Potassium P.A. (préalablement séché à l'étuve à 105 °C et refroidi dans un dessiccateur) et dissoudre avec de l'eau déminéralisée.
- Transvaser la solution dans une fiole jaugée de un litre et volumer.
- Homogénéiser.

b. Gamme étalon

- Préparer, dans des fioles jaugées, à partir de la solution de chlorure à 0.1 mol l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme vv.

Syr. : 500 µl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A : 2200

mode	µl Cl 0.1 mol l ⁻¹	Cl me l ⁻¹	fiole ml
D.	100	0.100	100
D.	100	0.200	50
D.	200	0.400	"
D.	400	0.600	"
D.	600	0.800	"
D.	800	1.000	"

compléter le volume avec la solution de nitrate de potassium 1.5 mol l⁻¹ et de calcium 0.25 mol l⁻¹

A 4 - MANIFOLD

Filtre 480 nm
Cellule 199-B021-01
Cuve 15 mm
Prélèvement 60 3/1
Expansion 1

A.5 - CALCULS

Les résultats sont exprimés directement en me l⁻¹

C_b Concentration du blanc
C_e Concentration de l'échantillon
d Dilution = 1/x

$$\text{Cl}^- \text{ me } \% = (C_e - C_b) * (100/1000) * (100/5)/d$$

$$\boxed{\text{Cl}^- \text{ me } \% = 2(C_e - C_b) * x}$$

B - DOSAGE PAR TITRIMETRIE

B 1 - APPAREILS

- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dossimat Metrohm 655"
- Burette de 5 ou 10 ml
- Electrode d'argent combinée

B 2 - REACTIFS

a. Solution de nitrate d'argent (Ag NO_3) 0.05 mol l^{-1} ou N/20

A partir d'une solution "Titrisol" 0.1 mol l^{-1} ,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de deux litres.
- Ajouter sous hotte 8.5 ml d'acide nitrique concentré.
- Volumer avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.
- Contrôler le titre de la solution avec une solution de chlorure de potassium 0.05 mol l^{-1} (N/20) ou une solution d'acide chlorhydrique de même titre.

b. Solution d'acide nitrique au demi (1/2)

Sous une hotte, verser 100 ml d'acide nitrique concentré dans un erlen contenant 100 ml d'eau déminéralisée.

B 3 - TITRAGE

- Prélever 10 ml de la solution à doser et introduire la prise d'échantillon dans un bécher de 50 ml.
- Ajouter 2.5 ml d'acide nitrique au 1/2.
- Plonger l'électrode (Ag Combinée) et la pointe de burette dans la solution de façon telle que la pointe de burette soit au milieu du vortex.
- Appeler le programme de titrage (GET U 2-1131 pour la mesure du blanc puis GET U 2-1132 pour la mesure des échantillons).
- Vérifier les paramètres du dosage et effectuer le titrage avec la solution de nitrate d'argent 0.05 mol l^{-1} .

B 4 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

<i>programme</i>	GET U	2-1131
	titr. dosimat	2
	electr. input	2
	titr.rate	.50 ml/min
	anticip.	8
	stop EP#	1
	EP A U	45 mV
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>programme</i>	GET U	2-1132
	pause	10 s
	titr. dosimat	2
	electr. input	2
	titr.rate	1.40 ml/min
	anticip.	6
	stop EP#	1
	EP A U	42 mV
	temp.	xx.x °C
EP crit.	3	
<i>formule de calcul</i>	GET U	2-1132
	EP1 =	Volume de solution de nitrate d'argent délivré au point équivalent
	F1=	(EP1 - C00)*C01*C02;3;mmol
	C00=	Valeur du blanc
	C01=	Titre de la solution de AgNO ₃
	C02=	200 (coef. de conversion :(100/10)*(100/5))
	RS1 =	Résultat exprimé en me %

B 5 - CALCULS

V_e	Le volume de nitrate d'argent utilisé pour doser un échantillon.
V_b	Le volume de nitrate d'argent utilisé pour doser le blanc
t	Titre du nitrate d'argent
H %	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = (100 + H %)/100

$$\text{Cl}^- \text{ me\%} = (V_e - V_b)t * (100/10) * (100/5)$$

$$\text{Cl}^- \text{ me\%} = 200 t (V_e - V_b)$$

ou

$$\text{Cl}^- \text{ me\%} = \text{RS1}$$

$$\text{CEC me\%} = (\text{NH}_4^+ \text{ me\%} - \text{Cl}^- \text{ me\%}) * \text{Fh}$$

ALUMINIUM ECHANGEABLE

1 - APPAREILS

- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dossimat Metrohm 655"
- Burette de 5 ou 10 ml
- Electrode d'argent combinée

2 - REACTIFS

a. Solution de chlorure de potassium (KCl) molaire (1N)

- Dissoudre 74.6 g de chlorure de potassium P.A. avec de l'eau déminéralisée.
- Volumer à un litre.

b. Solution d'acide sulfurique 0.01 mol l⁻¹ ou N/50

- Pipeter 20 ml d'une solution d'acide sulfurique 0.5 M (ou 1N).
- Introduire la prise dans une fiole jaugée de un litre et volumer avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

c. Solution de soude 1 mol l⁻¹ ou 1 N

à partir d'une solution "Titrisol" 1 mol l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre. Volumer avec de l'eau déminéralisée bouillie.

d. Solution de soude 0.02 mol l⁻¹ ou N/50

- Prélever à la pipette de précision, 20 ml d'une solution de soude (NaOH) 1 M (ou 1N).
- Introduire la prise dans une fiole jaugée de un litre et volumer avec de l'eau déminéralisée bouillie et refroidie à température ambiante.
- Homogénéiser.
- Conserver dans un flacon (plastique de préférence) et munie d'un piège à CO₂.
- Contrôler le titre en dosant 5 ml de solution d'acide sulfurique N/50, utiliser la méthode GET pH 1 - 0110.

e. Solution de soude 0.05 mol l⁻¹ ou N/20

à partir d'une solution "Titrisol" 0.10 mol l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de deux litres. Volumer avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Contrôler le titre en dosant 5 ml de solution d'acide sulfurique N/20, utiliser la méthode GET pH 1 - 0110.

f. Solution saturée de fluorure de sodium (NaF) à pH 7.0

- Peser, dans un bécher en plastique, 42 g de fluorure de sodium P.A.
- Ajouter un litre d'eau déminéralisée et agiter la solution pendant une heure.
- Ajuster le pH à 7.0 par addition d'acide fluorhydrique ou de soude diluée.
- Transvaser la solution dans un flacon plastique.

3 - EXTRACTION

- Peser dans un bécher de 100 ml, 20 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2.00 mm et séché à l'air.
- Ajouter 50 ml de solution molaire (1 M) de chlorure de potassium, agiter 3 fois à 15 minutes d'intervalle puis filtrer la solution sur filtre blanc Ø 150, en transvasant l'échantillon sur le filtre.
- Recueillir le filtrat dans une fiole de 100 ml.
- Laisser égoutter totalement la solution avant d'ajouter de nouveau la solution d'extraction par fractions de 20 ml.
- Laver ensuite le filtre avec la solution d'extraction (à l'aide d'une pissette).
- Volumer à 100 ml et homogénéiser.

4 - DOSAGE

- Prélever 50 ml de l'extrait, introduire la prise dans un bécher de 100 ml et titrer avec la solution de soude (NaOH) 0.02 mol l^{-1} (ou N/50) jusqu'à pH 7.0 (méthode SET 1 - 0401).
- Réduire manuellement la vitesse de titrage à l'approche du pH7.0.
- Après le titrage, ajuster le pH à 7.0 avec l'acide sulfurique 0.01 mol l^{-1} puis ajouter alors 10 ml de solution saturée de fluorure de sodium (NaF).
- faire bouillir 5 minutes, laisser refroidir et titrer (méthode GET 1 - 0411) avec la solution d'acide sulfurique 0.01 mol l^{-1} (ou N/50) .

Faire un blanc dans les mêmes conditions.

NOTE :

Si la concentration en H^+ ou Al^{3+} est très élevée, il est préférable de réduire le volume du prélèvement et/ou de titrer avec une solution de soude ou d'acide sulfurique N/20. Dans ce cas, une très grande attention devra être apportée à l'approche du point de consigne (pH 7.0), titrer à la vitesse minimum dès que le pH de la solution atteint 6. Après le titrage, ajuster au pH 7.0 avec la solution d'acide sulfurique 0.01 mol l^{-1} (N/50).

5 - PARAMETRES EXPERIMENTAUX

<i>programme</i>	GET pH	1 - 0110
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	1 ml/min
	anticip.	8
	stop V	10.00 ml
	stop pH	3.50
	stop EP A pH	8.30
	stop EP B pH	4.30
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>formule de calcul</i>	GET pH	1 - 0110
	EP1 =	Volume de solution de soude délivré au point équivalent.
	F1 =	$(C01 * C00) / EP1 * 4$;
	C00 =	Volume de solution d'acide sulfurique
	C01 =	Titre de la solution d'acide sulfurique.
	RS1 =	Résultat exprimé en eq l ⁻¹
<i>programme</i>	SET pH	1-0401
	pause	10 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	EP1 pH	7.00
	dyn.DpH 1	6.50
	drift1	5.00mV/s
	t (delay) 1	5 s
	temp.	xx.x °C
	stop V	50.00 ml
<i>programme</i>	GET pH	1-0411
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	.50 ml/min
	anticip.	10
	stop pH	6.70
	EP A pH	8.50
	EP B pH	7.00
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	1

6 - CALCULS

V_1	Volume d'acide de titre t_1 # 1/50 N utilisée pour l'échantillon
V_{1b}	Volume d'acide de titre t_1 # 1/50 N pour le blanc
V_2	Volume de base de titre t_2 # 1/50 N pour l'échantillon
V_{2b}	Volume de base de titre t_2 # 1/50 N pour le blanc
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = $(100 + H\%)/100$

$$H^+ + Al^{3+} \text{ me}\% = t_1 (V_1 - V_{1b}) * (100/50) * (100/20) * Fh$$

$$H^+ + Al^{3+} \text{ me}\% = 10 t_1 (V_1 - V_{1b}) * Fh$$

$$Al^{3+} \text{ me}\% = t_2 (V_2 - V_{2b}) * (100/50) * (100/20) * Fh$$

$$Al^{3+} \text{ me}\% = 10 t_2 (V_2 - V_{2b}) * Fh$$

$$Al^{3+} \text{ me}\% = 10 t_2 (V_2 - V_{2b}) * Fh$$

$$H^+ \text{ me}\% = (H^+ + Al^{3+}) - Al^{3+}$$

MANGANESE ECHANGEABLE

1 - APPAREILS

- pH mètre "Metrohm"
- Electrode de verre combinée
- Agitateur va et vient
- Diluteur "Microlab M 1000"
- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

a. Solution d'acétate d'ammonium 1 mol l⁻¹ (N) pH 7.0

1/ à partir d'acétate d'ammonium

- Peser 77.1 g d'acétate d'ammonium P.A. dans un bécher de 1 litre.
- Dissoudre l'acétate d'ammonium avec 750 ml d'eau déminéralisée.
- Ajuster le pH à 7.0 avec une solution d'ammoniacale au 1/2 et/ou avec une solution d'acide acétique au 1/2.
- Compléter le volume à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.

2/ à partir d'ammoniacale et d'acide acétique

- Diluer 75.5 ml d'ammoniacale concentré d. 0.92 P.A. avec 400 ml d'eau déminéralisée.
- Diluer 57.0 ml d'acide acétique cristallisable P.A. avec 400 ml d'eau déminéralisée.
- Mélanger les deux solutions, et ajuster le pH à 7.0 avec une solution d'ammoniacale au 1/2 et/ou avec une solution d'acide acétique au 1/2.
- Volumer à un litre.

b. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La₂O₃), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée.
- Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).
 - Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Agiter jusqu'à complète dissolution.
- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

3 - EXTRACTION

- Peser 20 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2.00 mm et séché à l'air.
 - Introduire la prise d'échantillon dans un erlen de 250 ml.
 - Ajouter 100 ml de la solution d'acétate d'ammonium 1 mol l⁻¹ à pH 7.0.
 - Boucher l'erlen et agiter manuellement de façon intermittente pendant 2 heures.
 - Filtrer (en décantant) sur filtre bleu Ø 125 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml.
 - Ajouter dans l'erlen contenant l'échantillon de sol, 50 ml de la solution d'extraction.
 - Agiter de façon intermittente pendant 1 heure.
 - Filtrer comme précédemment.
 - Reprendre l'échantillon par 4 extractions successives avec 25 ml de solution d'extraction (agitation intermittente pendant une heure, puis filtration).
 - Compléter le volume de la fiole à 250 ml.
 - Prélever une aliquote de 50 ml dans un bécher de 100 ml et évaporer à sec.
 - Reprendre le résidu par 6 ml d'une solution contenant 1 volume HCl concentré et 2 volumes HNO₃ concentré (Eau de Lefort) pour détruire la matière organique. Couvrir d'un verre de montre.
 - Laisser à l'attaque à froid une nuit, puis à chaud (60-80°C) jusqu'à disparition des fumées rouges, retirer alors le verre de montre et évaporer à sec.
 - Reprendre le résidu contenu dans le bécher par 5 ml d'eau déminéralisée puis ajouter 1 ml d'acide perchlorique concentré, chauffer doucement (sans ébullition) pendant une heure (recouvrir les béchers d'un verre de montre).
- Filtrer sur filtre blanc Ø 90 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 50 ml contenant 2 ml d'une solution de chlorure de lanthane à 25 % .
- Laver le bécher et le filtre avec de l'eau déminéralisée.
 - Volumer à 50 ml avec l'eau déminéralisée et homogénéiser.

4 - GAMME ETALON

a. Solution de manganèse à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Mn 1 g l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de manganèse à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Mn 1 g l ⁻¹	Mn mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

5 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

Programme 5
Mode Absorbance
Position de la lampe 1
λ 279.5 nm
Intensité 5 mA
Fente 0.2
Photomultiplicateur 368.6
Flamme Air/Acétylène
Débit 3.5/1.25
Délai 7 sec.
Temps d'intégration 3 sec.
Nombre de mesures 4
Nombre de lavage 1
Temps de lavage 15 sec.
Rapport de recalibration 9
Point de recalibration 5 mg l⁻¹

6 - CALCULS

Les mesures sont exprimées en mg l⁻¹ de Mn

C _e	Concentration de l'échantillon
C _b	Concentration du blanc
d	Dilution = 1/x
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = (100 + H%)/100

$$\text{Mn Ech mg g}^{-1} = [(C_e * x) - C_b] * (250/1000)/20] Fh$$

$$\text{Mn Ech mg g}^{-1} = 0.0125 ((C_e * x) - C_b) * Fh$$

MANGANESE FACILEMENT REDUCTIBLE

1 - APPAREILS

- pH mètre "Metrohm"
- Electrode de verre combinée
- Agitateur va et vient
- Diluteur "Microlab M 1000"
- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

a. Acétate d'ammonium 1 mol l⁻¹(N) pH 7.0, à 0.2 % d'hydroxylamine.

1/ à partir d'acétate d'ammonium

- Peser 77.1 g d'acétate d'ammonium P.A. dans un bécher de 1 litre.
- Dissoudre l'acétate d'ammonium avec 750 ml d'eau déminéralisée.
- Ajouter 2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (NH₂OH, HCl).
- Ajuster le pH à 7.0 avec une solution d'ammoniacale au 1/2 et/ou avec une solution d'acide acétique au 1/2.
- Compléter le volume à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.

2/ à partir d'ammoniacale et d'acide acétique

- Diluer 75.5 ml d'ammoniacale concentré d. 0.92 P.A. avec 400 ml d'eau déminéralisée.
- Diluer 57.0 ml d'acide acétique cristallisable P.A. avec 400 ml d'eau déminéralisée.
- Mélanger les deux solutions.
- Ajouter 2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (NH₂OH, HCl).
- Ajuster le pH à 7.0 avec une solution d'ammoniacale au 1/2 et/ou avec une solution d'acide acétique au 1/2.
- Volumer à un litre.

b. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La₂O₃), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée.
- Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).
- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Agiter jusqu'à complète dissolution.
- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

3 - EXTRACTION

- Peser 20 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2.00 mm et séché à l'air.
 - Introduire la prise d'échantillon dans un erlen de 250 ml.
 - Ajouter 100 ml de la solution d'acétate d'ammonium 1 mol l⁻¹ et à 0.2 % d'hydroxylamine.
 - Boucher l'erien et agiter manuellement de façon intermittente pendant 2 heures.
 - Filtrer (en décantant) sur filtre bleu Ø 125 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml.
 - Ajouter dans l'erien contenant l'échantillon de sol 50 ml de la solution d'extraction.
 - Agiter de façon intermittente pendant 1 heure.
 - Filtrer comme précédemment.
 - Reprendre l'échantillon par 4 extractions successives avec 25 ml de solution d'extraction (agitation intermittente pendant une heure, puis filtration).
 - Compléter le volume de la fiole à 250 ml.
 - Prélever une aliquote de 50 ml dans un bécher de 100 ml et évaporer à sec.
 - Reprendre le résidu par 6 ml d'une solution contenant 1 volume HCl concentré et 2 volumes HNO₃ concentré (Eau de Lefort) pour détruire la matière organique. Couvrir d'un verre de montre.
 - Laisser à l'attaque à froid une nuit puis à chaud 60-80° jusqu'à disparition des fumées rousses, retirer le verre de montre et évaporer à sec.
 - Reprendre le résidu contenu dans le bécher par 5 ml d'eau déminéralisée puis ajouter 1 ml d'acide perchlorique concentré, chauffer doucement (sans ébullition) pendant une heure (recouvrir les bécgers d'un verre de montre).
- Filtrer sur filtre blanc Ø 90 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 50 ml contenant 2 ml d'une solution de chlorure de lanthane à 25 % .
- Laver le bécher et le filtre avec de l'eau déminéralisée.
 - Volumer à 50 ml avec l'eau déminéralisée et homogénéiser.

4 - GAMME ETALON

a. Solution de manganèse à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Mn 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de manganèse à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Mn 1 g l ⁻¹	Mn mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

5 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

Programme 5
Mode Absorbance
Position de la lampe 1
λ 279.5 nm
Intensité 5 mA
Fente 0.2
Photomultiplicateur 368.6
Flamme Air/Acétylène
Débit 3.5/1.25
Délai 7 sec.
Temps d'intégration 3 sec.
Nombre de mesures 4
Nombre de lavage 1
Temps de lavage 15 sec.
Rapport de recalibration 9
Point de recalibration 5 mg l⁻¹.

6 - CALCULS

Les mesures sont exprimées en mg l⁻¹ de Mn

C _e	Concentration de l'échantillon
C _b	Concentration du blanc
d	Dilution = 1/x
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = (100 + H%)/100

$$\text{Mn Fr mg g}^{-1} = [(C_e * x) - C_b] * (250/1000)/20] Fh$$

$$\text{Mn Fr mg g}^{-1} = 0.0125 ((C_e * x) - C_b) * Fh$$

NICKEL EXTRACTIBLE par le DTPA à pH 5.3

1 - APPAREILS

- pH mètre "Metrohm"
- Electrode de verre combinée
- Agitateur va et vient
- Diluteur "Microlab M 1000"
- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

a. Solution d'ammoniaque à 10 %

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser, tout en agitant, 100 ml d'ammoniaque concentré P.A. (NH_4OH) dans un erlen de un litre contenant 700 ml d'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

b. Solution d'acide acétique à 10 %

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser, tout en agitant, 100 ml d'acide acétique cristallisable P.A. (CH_3COOH) dans un erlen de un litre contenant 700 ml d'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

c. Réactif d'extraction

- Dans un erlen de 2 litres, contenant 500 ml d'eau déminéralisée, verser 10 ml d'ammoniaque (NH_4OH) concentré P.A., ($d = 0.91$).
- Dissoudre : 3.93 g d'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA ou Titriplex V).
2.94 g de chlorure de calcium P.A. ($\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$).
- Ajouter 11 ml d'acide acétique concentré P.A. (CH_3COOH).
- Compléter le volume à 1800 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Ajuster le pH à 5.3 ± 0.05 avec une solution d'ammoniaque à 10 % ou une solution d'acide acétique à 10 %.
- Compléter le volume à 2000 ml et homogénéiser.
- Cette solution est stable 3 à 4 mois.

d. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée.

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.

- Agiter jusqu'à complète dissolution.

- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

e. Solution de lanthane à 5 % en milieu perchlorique à 10 %

- Introduire, dans une fiole jaugée de 100 ml, 20 ml de la solution de lanthane à 25 %.

- Ajouter 50 ml d'eau déminéralisée, homogénéiser.

- Ajouter 10 ml d'acide perchlorique concentré P.A. (HClO_4) et homogénéiser à nouveau.

- Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

- Homogénéiser.

f. Solution de fond (milieu lanthane à 1 % et perchlorique à 2 %)

- Dans une fiole jaugée de 500 ml, verser 400 ml de solution d'extraction.

- Ajouter 20 ml de solution de lanthane à 25 % puis 10 ml d'acide perchlorique P.A. (HClO_4) concentré.

- Compléter le volume à 500 ml avec de l'eau déminéralisée.

- Homogénéiser.

3 - EXTRACTION

- Peser 5 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2 mm et séché à l'air.

- Introduire la prise d'échantillon dans un flacon en plastique de 100 ml.

- Verser 25 ml de réactif d'extraction. Ne pas oublier de faire un blanc dans les mêmes conditions.

- Agiter sur un agitateur "va et vient" à la vitesse de 50 coups par minute, pendant une heure. Respecter rigoureusement la durée de l'extraction.

- Centrifuger à 2000 tours mn^{-1} pendant 15 minutes.

- Filtrer sur papier filtre blanc, \varnothing 110 mm et recueillir le filtrat dans un flacon en plastique de 50 ml.

- Le dosage doit être effectué dans les 24 heures après l'extraction.

4 - GAMME ETALON

a. Solution de nickel à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Ni 1 g l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Gamme étalon

- Préparer, dans des fioles jaugées, à partir de la solution de nickel à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 45.

Syr. : 5000 µl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A : 1350

mode	µl Ni 1 g l ⁻¹	Ni mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25 %
D.	500	10.00	50	1	2
D.	375	7.50	50	1	2
D.	250	5.00	50	1	2
D.	125	2.50	50	1	2
D.	100	1.00	100	2	4

Compléter le volume avec la solution d'extraction.

5 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

Programme 36
Mode Absorbance
Position de la lampe 2
λ 232.0 nm
Intensité 8 mA
Fente 0.2
Photomultiplicateur 410.8.
Flamme Air/Acétylène
Débit 3.5/1.25
Délai 7 sec
Temps d'intégration 3 sec
Nombre de mesures 4
Nombre de lavage 1
Temps de lavage 15 sec
Rapport de recalibration 9
Point de recalibration 2.5 mg l⁻¹

6 - MESURES

- Prélever, dans un tube de 10 ml (\varnothing extérieur 16 mm, hauteur 100 mm), 4 ml d'extrait.
- Ajouter 1 ml d'une solution de lanthane à 5 % en milieu perchlorique à 10 %.
- Homogénéiser.

Milieu final : 1 % La et 2 % d'acide perchlorique.

7 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l^{-1} .

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = $(100 + H\%)/100$

Facteur de correction : $k = 5/4$

$$k = 1.25$$

$$\text{Ni extractible } \mu\text{g g}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * (25/1000) * (1000/5) * k * Fh$$

$$\text{Ni extractible } \mu\text{g g}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * 6.25 * Fh$$

NICKEL EXTRACTIBLE par le DTPA à pH 7.3

1 - APPAREILS

- pH mètre "Metrohm"
- Electrode de verre combinée
- Agitateur va et vient
- Diluteur "Microlab M 1000"
- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

a. Solution d'acide chlorhydrique à 10 %

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser, tout en agitant, 100 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. (HCl, H₂O) dans un erlen de un litre contenant 700 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir et compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

b. Réactif d'extraction

- Dans un erlen de 2 litres, contenant 400 ml d'eau déminéralisée, dissoudre :
 - 29.84 g de triéthanolamine P.A.
 - 3.93 g d'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA ou Titriplex V) ; le DTPA se dissout difficilement.
 - 2.94 g de chlorure de calcium P.A. (CaCl₂, 2H₂O).
- Compléter le volume à 1800 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Ajuster le pH à 7.3 ± 0.05 avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 %.
- Compléter le volume à 2000 ml et homogénéiser.
- Cette solution est stable 3 à 4 mois.

c. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La₂O₃), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée.

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Agiter jusqu'à complète dissolution.
- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

d. Solution de lanthane à 5 % en milieu perchlorique à 10 %

- Introduire, dans une fiole jaugée de 100 ml, 20 ml de la solution de lanthane à 25 %.
- Ajouter 50 ml d'eau déminéralisée, homogénéiser.
- Ajouter 10 ml d'acide perchlorique concentré P.A. (HClO_4) et homogénéiser à nouveau.
- Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

e. Solution de fond (milieu lanthane à 1 % et perchlorique à 2 %)

- Dans une fiole jaugée de 500 ml, verser 400 ml de solution d'extraction.
- Ajouter 20 ml de solution de lanthane à 25 % puis 10 ml d'acide perchlorique P.A. (HClO_4) concentré.
- Compléter le volume à 500 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

3 - EXTRACTION

- Peser 10 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2 mm et séché à l'air.
- Introduire la prise d'échantillon dans un flacon en plastique de 100 ml.
- Verser 20 ml de réactif d'extraction. Ne pas oublier de faire un blanc dans les mêmes conditions.
- Agiter sur un agitateur "va et vient" à la vitesse de 50 coups par minute, pendant une heure. Respecter rigoureusement la durée de l'extraction.
- Centrifuger à 2000 tours mn^{-1} pendant 15 minutes.
- Filtrer sur papier filtre blanc, \varnothing 110 mm et recueillir le filtrat dans un flacon en plastique de 50 ml.
- Le dosage doit être effectué dans les 24 heures après l'extraction.

4 - GAMME ETALON

a. Solution de nickel à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Ni 1 g l⁻¹,

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Gamme étalon

- Préparer, dans des fioles jaugées, à partir de la solution de nickel à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 45.

Syr. : 5000 µl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A : 1350

mode	µl Ni 1 g l ⁻¹	Ni mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25 %
D.	500	10.00	50	1	2
D.	375	7.50	50	1	2
D.	250	5.00	50	1	2
D.	125	2.50	50	1	2
D.	100	1.00	100	2	4

Compléter le volume avec la solution d'extraction.

5 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

Programme 36
Mode Absorbance
Position de la lampe 2
λ 232.0 nm
Intensité 8 mA
Fente 0.2
Photomultiplicateur 410.8.
Flamme Air/Acétylène
Débit 3.5/1.25
Délai 7 sec
Temps d'intégration 3 sec
Nombre de mesures 4
Nombre de lavage 1
Temps de lavage 15 sec
Rapport de recalibration 9
Point de recalibration 2.5 mg l⁻¹

6 - MESURES

- Prélever, dans un tube de 10 ml (\emptyset extérieur 16 mm, hauteur 100 mm), 4 ml d'extrait.
- Ajouter 1 ml d'une solution de lanthane à 5 % en milieu perchlorique à 10 %.
- Homogénéiser.

Milieu final : 1 % La et 2 % d'acide perchlorique.

7 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l^{-1} .

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = $(100 + H\%)/100$

Facteur de correction : $k = 5/4$

$$k = 1.25$$

$$\text{Ni extractible } \mu\text{g g}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * (20/1000) * (1000/10) * k * Fh$$

$$\text{Ni extractible } \mu\text{g g}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * 2.5 * Fh$$

PHOSPHORE

PHOSPHORE TOTAL

EXTRACTION PAR FUSION A LA SOUDE

Par fusion à la soude, le phosphore est transformé en phosphate alcalin soluble dans l'eau. Les oxydes de fer et de titane sont insolubles ainsi qu'une partie des oxydes de chrome et de nickel. En présence de concentration élevée de titane (supérieure à 2 %), il est conseillé d'effectuer une seconde extraction sur le résidu. Cette méthode convient parfaitement pour les sols riches en oxydes de fer et d'aluminium, elle extrait davantage de phosphore que l'attaque nitrique.

Le dosage colorimétrique du complexe phosphomolybdique effectué à la longueur d'onde 820 nm permet d'éviter les interférences du chrome (Cr ⁺⁺⁺) et du nickel qui ont un effet dépressif sur le même dosage à 880 nm.

1 - APPAREILS

- Creusets en nickel, capacité 30 ml
- Brûleur électrique ou rampe de calcination
- Diluteur "Microlab 1000"
- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

Utiliser uniquement de l'eau distillée, pour la préparation des réactifs nécessaires au dosage du phosphore et pour le traitement des échantillons.

a. Soude en pastilles P.A. (NaOH)

b. Solution d'acide sulfurique au 1/2.

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser lentement, en agitant, 500 ml d'acide sulfurique P.A. concentré (H₂SO₄) dans 500 ml d'eau distillée.
- Laisser refroidir à la température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

c. Solution de fond : (solution d'acide sulfurique 1 eq l⁻¹ et de sulfate de sodium 0.5 eq l⁻¹)

Opérer sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser lentement dans un erlen contenant 500 ml d'eau distillée, en agitant, 28 ml d'acide sulfurique concentré P.A. (H₂SO₄).
- Laisser refroidir à température ambiante.
- Dissoudre 80.55 g de sulfate de sodium decahydraté (Na₂SO₄, 10H₂O) ou 35.51 g de sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄).
- Compléter à un litre avec de l'eau distillée et homogénéiser.

d. Réactif sulfomolybdique

- Dissoudre 5.881 g d' ammonium heptamolybdate P.A. ((NH₄)₆Mo₇O₂₄, 4H₂O) dans environ 100 ml d'eau distillée (50 à 60 °C).
- Sous une hotte (porter des lunettes de protection), verser, en agitant, par petites fractions, 66.5 ml d'acide sulfurique P.A. concentré, dans environ 300 ml d'eau distillée. Laisser refroidir.
- Verser la solution d'acide sulfurique dans la solution de molybdate et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.
- Conserver dans un flacon de verre brun.
- Vérifier la limpidité du réactif avant utilisation.
- Filtrer sur coton de verre, si nécessaire.

e. Solution d'acide ascorbique à 6 g l⁻¹

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 6 g d'acide ascorbique P.A. dans de l'eau distillée puis volumer à un litre.
- Ajouter 0.2 ml de Levor IV et homogénéiser.

3 - EXTRACTION

- Introduire, dans un creuset de nickel, une prise d'échantillon de 0.5 g environ (à ± 0.2 mg) de sol broyé à 0.200 mm et séché à l'air (effectuer simultanément une mesure d'humidité).

Le port de lunettes de protection est obligatoire.

- Ajouter (juste avant fusion) 5 g de soude en pastilles.
- Chauffer sur un brûleur électrique à 450°C et laisser fondre tout en agitant doucement pendant 15 à 30 mn. Eviter de porter au rouge le creuset de nickel.
- Laisser refroidir le creuset jusqu'à ce que l'ensemble de la masse se solidifie.
- Plonger le creuset refroidi dans un becher de 250 ml contenant environ 100 ml d'eau distillée et laisser dissoudre le produit de la fusion (mettre sur plaque chauffante).
- Retirer ensuite le creuset après l'avoir lavé soigneusement avec de l'eau distillée chaude.
- Maintenir sur la plaque chauffante pour évaporer la solution et la concentrer jusqu'à 30 ml environ.
- Filtrer ensuite sur filtre rapide (rouge) Ø 110 ou 125 mm et laver abondamment le précipité avec de l'eau distillée chaude; recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml.
- Laisser refroidir.
- Acidifier en versant (en agitant) goutte à goutte 7 ml d'acide sulfurique au 1/2 (acidification du milieu accompagné du départ de gaz carbonique), puis plus rapidement, 14 ml du même acide.
- Laisser refroidir et volumer à 250 ml avec de l'eau distillée.

Le milieu final est : $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.5 \text{ eq l}^{-1}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ eq l}^{-1}$.

4 - GAMME ETALON

Solution de phosphore à 1 g l⁻¹ de P₂O₅, (en milieu sulfurique 1 eq l⁻¹ et sulfate de sodium 0.5 eq l⁻¹)

- Peser, dans un bécher de 100 ml, 1.927 g de potassium dihydrogénophosphate P.A. (KH₂PO₄), préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur.
 - Dissoudre le sel avec la solution d'acide sulfurique 1 eq l⁻¹ et de sulfate de sodium 0.5 eq l⁻¹ puis transvaser la solution dans une fiole jaugée de un litre.
 - Compléter le volume avec la solution d'acide sulfurique 1 eq l⁻¹ et de sulfate de sodium 0.5 eq l⁻¹.
 - Homogénéiser.
- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de P₂O₅ à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 58.

Syr. : 5000 µl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A : 2525

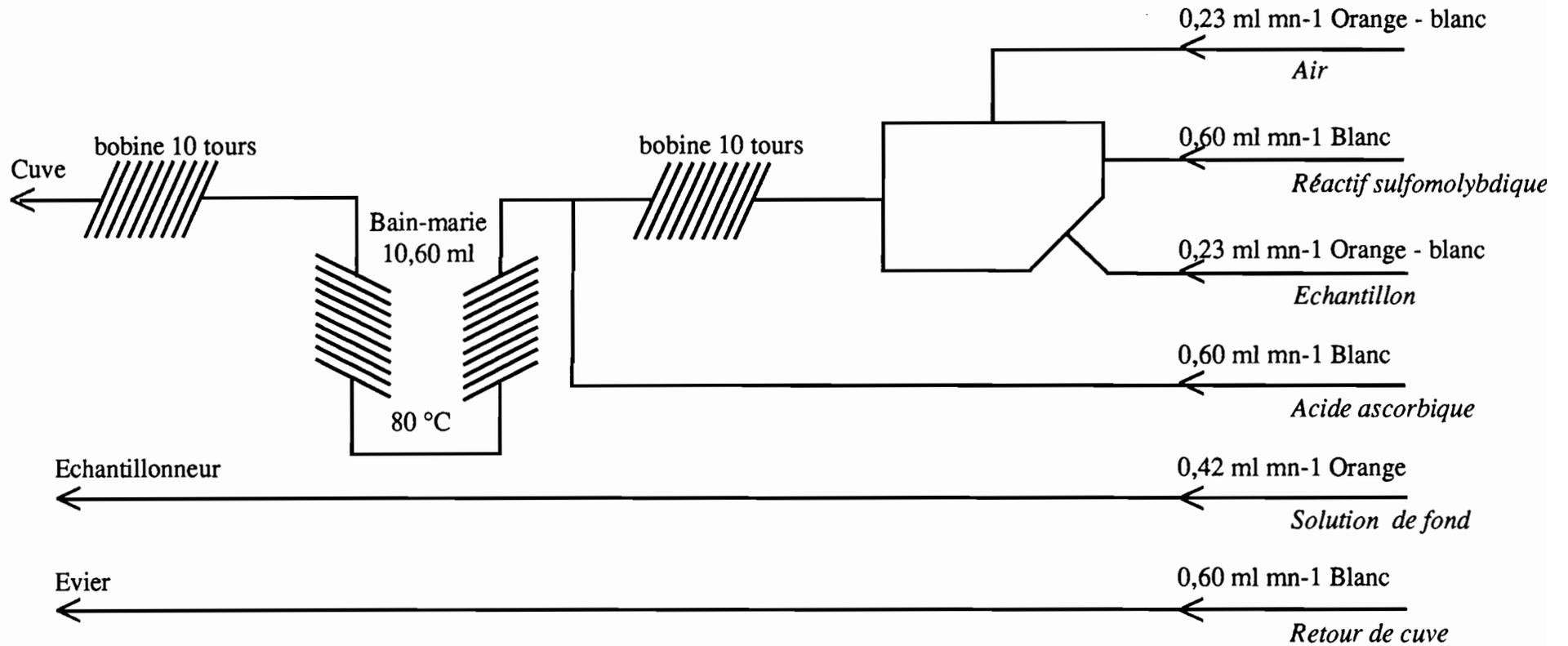
mode	µl P ₂ O ₅ 1 g l ⁻¹	P ₂ O ₅ mg l ⁻¹	fiole ml
D.	750	7.50	100
D.	625	6.25	100
D.	500	5.00	100
D.	300	3.00	100
D.	150	1.50	100
D.	100	1.00	100
D.	100	0.50	200

Compléter le volume avec la solution d'acide sulfurique 1 eq l⁻¹ et de sulfate de sodium 0.5 eq l⁻¹ et homogénéiser.

5 - MANIFOLD

2 filtres : 820 nm
2 cellules : 199-B021-04
Cuve : 15 mm
Bain-marie : 80 °C réf. 157 - B 273 - 41
Prélèvement : 40 l/1
Expansion : 1.30

PHOSPHORE TOTAL
Extraction par fusion à la soude



6 - CALCULS

Les mesures sont exprimées en mg l⁻¹ de P₂O₅

C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = (100 + H%)/100
P _e	Prise d'échantillon

$$P_2O_5 \text{ mg g}^{-1} = (C_e * x) - C_b * ((250/1000)/P_e) * Fh$$

$$P_2O_5 \text{ mg g}^{-1} = 0.25 Fh * ((C_e * x) - C_b)/P_e$$

EXTRACTION PAR L'ACIDE NITRIQUE

Méthode pour les sols non ou peu calcaires

$\text{CaCO}_3 < 10 \%$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 < 1 \%$

Le phosphore, sous ses différentes formes (organiques, minérales) est mis en solution (sous forme d'acide orthophosphorique) par attaque nitrique, à chaud. Les nitrates sont éliminés, la solution est reprise par l'acide sulfurique pour obtenir une concentration H_2SO_4 1N. La détermination de l'acide phosphorique formé est effectuée par colorimétrie du complexe phosphomolybdique réduit, à 820 nm.

1 - APPAREILS

- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab 1000"

2 - REACTIFS

Utiliser uniquement de l'eau distillée, pour la préparation des réactifs nécessaires au dosage du phosphore et pour le traitement des échantillons.

a. Solution d'acide sulfurique 1eq l^{-1} (0.5 mol l^{-1} ou 1 N)

Sous une hotte, (porter des lunettes de protection et des gants).

- Verser par petites portions, 28 ml d'acide sulfurique P.A. concentré, dans un bécher contenant 975 ml d'eau distillée.

Utiliser un agitateur magnétique.

b. Solution d'acide nitrique à 3 % (Volume/Volume)

Sous une hotte, (porter des lunettes de protection et des gants).

- Verser par petites portions et en agitant, 30 ml d'acide nitrique concentré dans un erlen contenant 900 ml d'eau distillée.

- Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée et homogénéiser.

c. Réactif sulfomolybdique

- Dissoudre 5.881 g d' ammonium heptamolybdate P.A. ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans environ 100 ml d'eau distillée (50 à 60 °C).

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser, en agitant, par petites fractions, 66.5 ml d'acide sulfurique P.A. concentré, dans environ 300 ml d'eau distillée. Laisser refroidir.

- Verser la solution d'acide sulfurique dans la solution de molybdate et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

- Conserver dans un flacon de verre brun.

- Vérifier la limpidité du réactif avant utilisation.

- Filtrer sur coton de verre, si nécessaire.

d. Solution d'acide ascorbique à 6 g l⁻¹

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 6 g d'acide ascorbique P.A. dans de l'eau distillée puis volumer à un litre.

- Ajouter 0.2 ml de Levor IV et homogénéiser.

3 - EXTRACTION

- Effectuer l'attaque sur une prise d'échantillon de 1g environ (± 0.2 mg) de sol broyé à 0.200 mm.
- Introduire l'échantillon dans un erlen de 100 ml col rodé (29/32).
- Verser dans l'erlen, 10 ml d'acide nitrique P.A. concentré, et ajuster le réfrigérant sur le col de l'erlen (pour pouvoir retirer aisément l'erlen, mettre un rodet teflon sur la partie mâle de la jonction).
- Chauffer et maintenir à douce ébullition pendant 5 heures, sous réfrigérant à reflux.
- Laisser refroidir puis rincer le réfrigérant et la jonction, avec de l'eau distillée (environ 20 ml).
- Filtrer sur filtre durci Ø 90 mm et recueillir le filtrat dans un bécher de 100 ml.
- Rincer l'erlen puis le filtre avec une solution chaude d'acide nitrique à 3 %. La majeure partie de la silice reste sur le filtre.
- Ajouter dans le bécher 4 ml d'acide perchlorique P.A. concentré.
- Evaporer presque à sec, sur plaque chauffante, à 100 °C pour déplacer l'acide nitrique et les nitrates. Pour la nuit, les béchers seront transférés sur une plaque à 50 °C.
- Laisser refroidir quelques minutes puis reprendre immédiatement par 50 ml (environ) d'acide sulfurique 1N (2.8 %), laisser en contact pendant une heure, tiédir si nécessaire.
- Filtrer la solution sur filtre lent Ø 90 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml. La silice résiduelle a été insolubilisée par l'acide perchlorique.
- Rincer le bécher et le filtre avec la solution d'acide sulfurique 1N, volumer avec cette même solution et homogénéiser.

NOTE :

Les bases totales et le phosphore total peuvent être déterminés sur la même solution d'extraction.

- Après l'attaque nitrique, filtrer la solution sur filtre durci Ø 90 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Rincer l'eren puis le filtre avec une solution chaude d'acide nitrique à 3 %.
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante puis volumer avec la solution d'acide nitrique à 3 %.
- Homogénéiser.

PREPARATION DES SOLUTIONS

a. Phosphore

- Prélever à la pipette, 50 ml de la solution d'extraction
- Introduire la prise d'échantillon dans un bécher de 100 ml.
- Ajouter dans le bécher 4 ml d'acide perchlorique P.A. concentré.
- Evaporer presque à sec, sur plaque chauffante, à 100 °C pour déplacer l'acide nitrique et les nitrates. Pour la nuit, les béchers seront transférés sur une plaque à 50 °C.
- Laisser refroidir quelques minutes puis reprendre immédiatement par 10 ml (environ) d'acide sulfurique 1N (2.8 %), laisser en contact pendant une heure, tiédir si nécessaire.
- Filtrer la solution sur filtre lent Ø 90 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 50 ml. La silice résiduelle a été insolubilisée par l'acide perchlorique- Rincer le bécher et le filtre.
- Volumer avec la solution d'acide sulfurique 1 N (2.8 %).

Le dosage est effectué selon le mode opératoire décrit pour le dosage du phosphore total.

b. Bases totales

- Introduire 25 ml de solution d'extraction dans un bécher de 50 ml.
- Ajouter 2 ml d'acide perchlorique P.A. concentré.
- Evaporer presque à sec puis reprendre par 10 ml d'acide perchlorique à 2 %. Tiédir si nécessaire.
- Filtrer sur filtre lent Ø 90 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 50 ml contenant 2 ml d'une solution de lanthane à 25 % .
- Rincer plusieurs fois le bécher et le filtre puis volumer avec la solution d'acide perchlorique à 2 %.

Les bases sont dosées par spectrométrie d'absorption atomique, utiliser les conditions opératoires du dosage des bases dans l'Analyse Totale.

4 - GAMME ETALON

a. Solution de phosphore à 1 g l⁻¹ de P₂O₅

- Peser, dans un bécher de 100 ml, 1.927 g de potassium dihydrogénophosphate P.A. (KH₂PO₄), préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur.
 - Dissoudre le sel avec la solution d'acide sulfurique 1 eq l⁻¹.
 - Compléter le volume avec la solution d'acide sulfurique 1 eq l⁻¹ et homogénéiser.
- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de P₂O₅ à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 58.

Syr. : 5000 µl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A : 2525

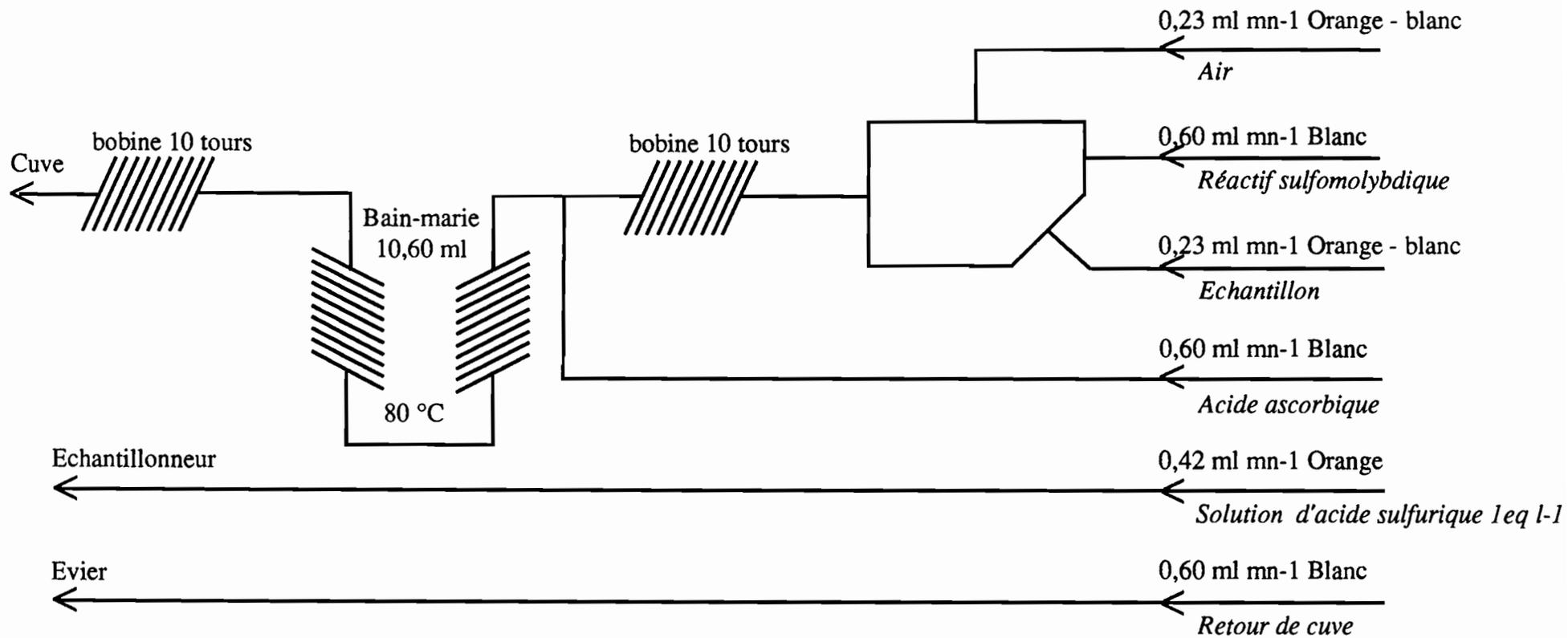
mode	µl P ₂ O ₅ 1 g l ⁻¹	P ₂ O ₅ mg l ⁻¹	fiole ml
D.	750	7.50	100
D.	625	6.25	100
D.	500	5.00	100
D.	300	3.00	100
D.	150	1.50	100
D.	100	1.00	100
D.	100	0.50	200

Compléter le volume avec la solution d'acide sulfurique 1 eq l⁻¹ et homogénéiser.

5 - MANIFOLD

2 filtres : 820 nm
2 cellules : 199-B021-04
Cuve : 15 mm
Bain-marie : 80 °C réf. 157 - B 273 - 41
Prélèvement : 40 l/1
Expansion : 1.30

PHOSPHORE TOTAL
Extraction par l'acide nitrique



6 - CALCULS

Les mesures sont exprimées en mg l^{-1} de P_2O_5

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$
$H\%$	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = $(100 + H\%)/100$
P_e	Prise d'échantillon

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ mg g}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * ((100/1000)/P_e) * Fh$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ mg g}^{-1} = 0.1 Fh * ((C_e * x) - C_b) / P_e$$

EXTRACTION PAR L'ACIDE PERCHLORIQUE

Méthode pour les sols calcaires

1 - APPAREILS

- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab 1000"

2 - REACTIFS

L'acide sulfurique est remplacé par l'acide perchlorique pour éviter la précipitation du sulfate de calcium au cours de la réaction. Le dosage n'est pas influencé par la coloration des extraits.

a. Solution d'acide perchlorique à 2 % V/V (solution de lavage)

Sous une hotte (porter des lunettes et des gants de protection).

- Diluer 20 ml d'acide perchlorique PA dans un erlem contenant 900 ml d'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée et homogénéiser.

b. Solution d'acide perchlorique au 1/3 (33 % V/V)

Sous une hotte, (porter des lunettes et des gants de protection).

- Diluer 300 ml d'acide perchlorique P.A. concentré avec 600 ml d'eau distillée.

c. Réactif molybdique

- Dissoudre 5.881 g d' ammonium heptamolybdate P.A. $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ dans environ 100 ml d'eau distillée (50 à 60 °C).

- Sous une hotte (porter des lunettes de protection), verser, en agitant, par petites fractions, 145 ml d'acide perchlorique P.A. concentré, dans environ 600 ml d'eau distillée. Laisser refroidir.

- Verser la solution d'acide perchlorique dans la solution de molybdate et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

- Conserver dans un flacon de verre brun.

- Vérifier la limpidité du réactif avant utilisation.

- Filtrer sur coton de verre, si nécessaire.

d. Solution d'acide ascorbique à 6 g l⁻¹

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 6 g d'acide ascorbique P.A. dans de l'eau distillée puis volumer à un litre.

- Ajouter 0.2 ml de Levor IV et homogénéiser.

e. Solution d'acide perchlorique à 3 % V/V (0.5 eq l⁻¹)

- Diluer 30 ml d'acide perchlorique P.A. concentré avec de l'eau distillée, puis volumer à un litre.

f. Solution de monovanadate d'ammonium à 2.5 g l⁻¹

- Dissoudre 2.5 g de monovanadate d'ammonium (NH₄VO₃) dans 250 ml d'eau distillée bouillante.

- Laisser refroidir, puis ajouter 20 ml d'acide perchlorique P.A. concentré, puis volumer à un litre.

g. Solution d'heptamolybdate d'ammonium à 50 g l⁻¹

- Dissoudre 25 g d'heptamolybdate d'ammonium (NH₄)₆ Mo₇O₂₄ 4H₂O à 50 g l⁻¹ dans 250 ml d'eau distillée à 75 °C.

- Laisser refroidir, puis volumer à 500 ml.

h. Réactif vanadomolybdique

Mélanger dans l'ordre :

300 ml d'acide perchlorique à 33 %

300 ml de solution de monovanadate d'ammonium à 2.5 g l⁻¹

300 ml de solution d'heptamolybdate d'ammonium à 50 g l⁻¹.

3 - EXTRACTION

La mise en solution est effectuée par attaque perchlorique précédée d'une attaque nitrique destinée à détruire la matière organique.

- Prélever environ 1 g (à ± 0.2 mg) d'échantillon de sol broyé à 0.200 mm.
- Introduire la prise dans un matras de 100 ml.
- Humecter l'échantillon par quelques gouttes d'eau distillée puis ajouter goutte à goutte 5 ml d'acide nitrique P.A. concentré (afin d'éviter une effervescence trop importante due au départ du CO_2).
- Si la teneur en carbonate est élevée, ajouter de l'acide nitrique concentré pour compenser l'acide consommé par la neutralisation du carbonate.
- Agiter le matras et le chauffer jusqu'à ébullition, maintenir celle-ci pendant 5 à 10 minutes (~ 200 °C), jusqu'à disparition des vapeurs rousses (destruction de la matière organique).
- Agiter plusieurs fois le matras pendant cette opération.
- Après refroidissement, ajouter 10 ml d'acide perchlorique concentré,
- couvrir le col du matras avec un entonnoir et chauffer doucement à douce ébullition pendant 3 heures (éviter les pertes de P_2O_5 par volatilisation).
- Transvaser la solution d'attaque dans un bécher de 250 ml et rincer le matras avec la solution d'acide perchlorique à 2 %.
- Filtrer sur "filtre lent" et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Rincer le filtre et le bécher plusieurs fois avec la solution d'acide perchlorique à 2 % puis volumer avec la même solution.
- Homogénéiser.

NOTES :

Si les sols sont très calcaires ($\text{CaCO}_3 > 50$ %), la prise d'échantillon peut être réduite de moitié (0,500 g).

Laver abondamment les filtres à l'eau avant de les jeter.

4 - GAMME ETALON

4.1 - pour les sols à faible teneur en P_2O_5

Colorimétrie du complexe phosphomolybdique réduit

Dans le manifold, l'acide sulfurique est remplacé par l'acide perchlorique pour éviter la précipitation du sulfate de calcium au cours de la réaction. Le dosage n'est pas influencé par la coloration des extraits. Cette méthode convient pour les faibles teneurs, de 0,5 à 7.5 $mg\ l^{-1}$ de P_2O_5 .

a. Solution de phosphore à $1g\ l^{-1}$ de P_2O_5

- Peser, dans un bécher de 100 ml, 1.927 g de potassium dihydrogénophosphate P.A. (KH_2PO_4), préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur.
 - Dissoudre le sel avec la solution d'acide perchlorique à 3 %.
 - Compléter le volume avec la solution d'acide perchlorique à 3 % et homogénéiser.
- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de P_2O_5 à $1\ g\ l^{-1}$, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 58.

Syr. : 5000 μl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A : 2525

mode	$\mu l\ P_2O_5$ $1\ g\ l^{-1}$	P_2O_5 $mg\ l^{-1}$	fiole ml
D.	750	7.50	100
D.	625	6.25	100
D.	500	5.00	100
D.	300	3.00	100
D.	150	1.50	100
D.	100	1.00	100
D.	100	0.50	200

Compléter le volume avec l'acide perchlorique à 3 %.

4.2 - pour les sols à forte teneur en P_2O_5

Colorimétrie du complexe phosphovanadomolybdique

Cette méthode permet le dosage du phosphore jusqu'à des concentrations de 25 $mg\ l^{-1}$ de P_2O_5 . Elle convient parfaitement pour les sols riches en phosphore. Cependant les extraits doivent être parfaitement incolores et exempts de silice. L'attaque par l'acide perchlorique bouillant évite la solubilisation de la silice.

a. Solution de phosphore à $1g\ l^{-1}$ de P_2O_5

- Peser, dans un bécher de 100 ml, 1.927 g de potassium dihydrogénophosphate P.A. (KH_2PO_4), préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur.
 - Dissoudre le sel avec la solution d'acide perchlorique à 3 %.
 - Compléter le volume avec la solution d'acide perchlorique à 3 % et homogénéiser.
- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de P_2O_5 à $1g\ l^{-1}$, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme xx.

Syr. : 10000 μl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A A : 8350

mode	$\mu l\ P_2O_5$ $1g\ l^{-1}$	P_2O_5 $mg\ l^{-1}$	fiole ml
D.	2500	25.00	100
D.	2000	20.00	"
D.	1500	15.00	"
D.	1000	10.00	"
D.	750	7.50	"
D.	400	4.00	"
D.	200	2.00	"

Compléter le volume avec l'acide perchlorique à 3 %.

5 - MANIFOLD

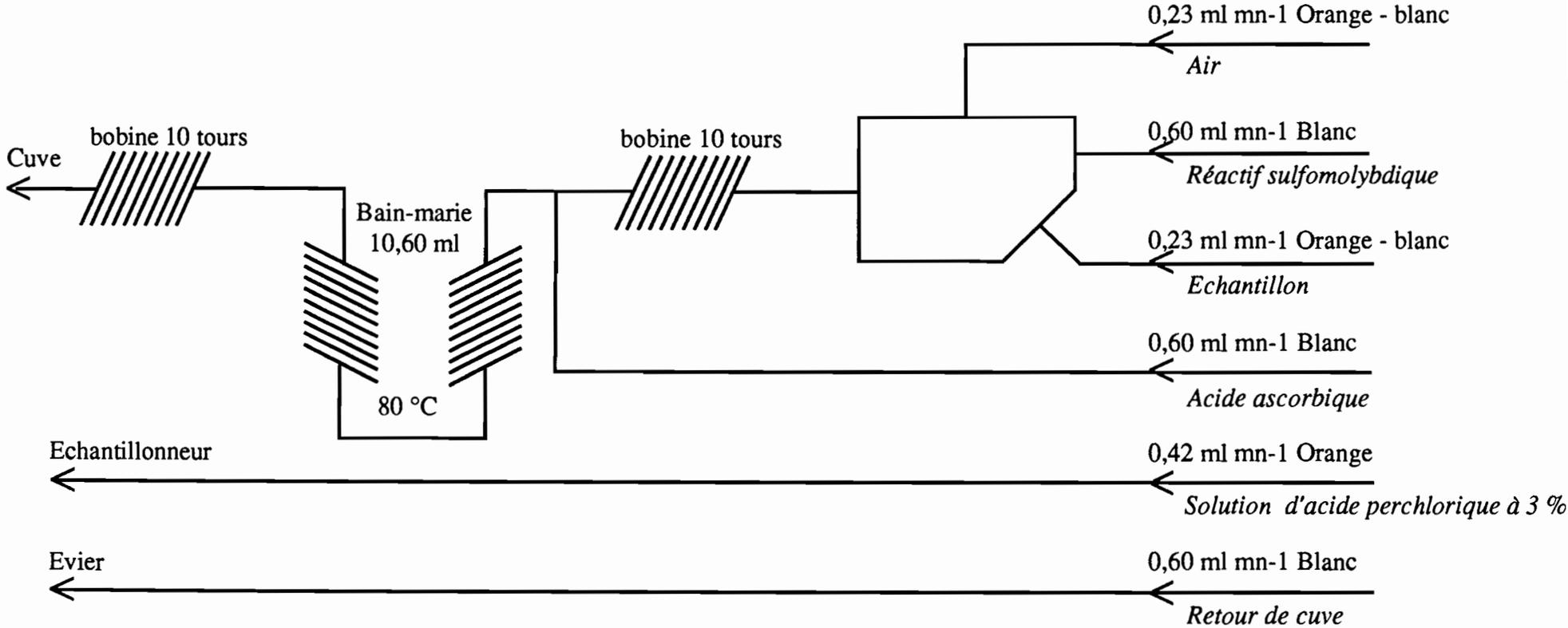
5.1 - Sols à faible teneur en P_2O_5

- Pour les Sols à faible teneur en P_2O_5 , effectuer une mesure colorimétrique du complexe phosphomolybdique réduit.

2 filtres :	820 nm
2 cellules :	199-B021-04
Cuve :	15 mm
Bain-marie :	80 °C
Prélèvement :	40 l/l
Expansion :	

PHOSPHORE TOTAL
Extraction par l'acide perchlorique

faibles teneurs



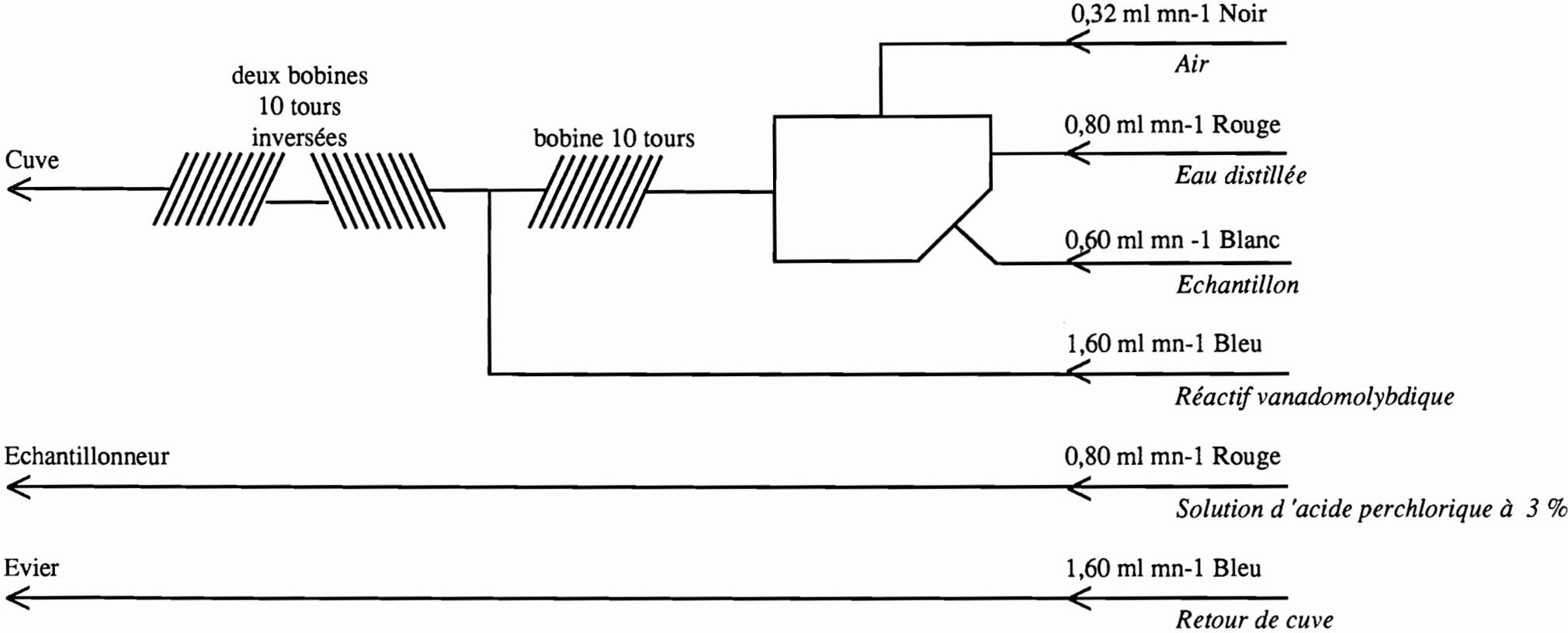
5.2 - Sols à forte teneur en P_2O_5

- Pour les Sols à forte teneur en P_2O_5 , effectuer une mesure colorimétrique du complexe phosphovanadomolybdique.

2 filtres :	420 nm
2 cellules :	199-B021-01
Cuve :	15 mm
Prélèvement :	40 2/1
Expansion :	

PHOSPHORE TOTAL
Extraction par l'acide perchlorique

fortes teneurs



6 - CALCULS

Les mesures sont exprimées en mg l^{-1} de P_2O_5 .

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = $(100 + H\%)/100$
P_e	Prise d'échantillon

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ mg g}^{-1} = 0.1 \text{ Fh} * ((C_e * x) - C_b) / P_e$$

MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

Cette méthode a été utilisée pour les sols riches en nickel et en chrome. La présence de ces métaux ne permet pas la mesure colorimétrique du complexe phosphomolybdique aux longueurs d'ondes 660 et 880 nm.

Cette méthode est très peu utilisée, les teneurs en phosphore habituellement rencontrées sont trop faibles pour obtenir des résultats avec une bonne précision. La mesure gravimétrique est cependant une méthode de référence qui peut être mise à profit dans les sols à forte concentration en P (cas des sols des îles sur récifs coralliens : Îles Loyauté).

Nous effectuons une première séparation par la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium, en milieu acide les alcalino-terreux restent en solution. Le précipité est alors redissout. Sur la solution claire on effectue une seconde précipitation du phosphore, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien..

1 - APPAREIL

- Four
- pH mètre et électrode de verre combinée

2 - REACTIFS

Utiliser uniquement de l'eau distillée, pour la préparation des réactifs nécessaires au dosage du phosphore et pour le traitement des échantillons.

a. Solution d'acide nitrique à 3 % V/V

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser 30 ml d'acide nitrique concentré dans 900 ml d'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

b. Solution de molybdate d'ammonium à 15 %

- Dissoudre 150 g de molybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ dans 900 ml d'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

c. Solution de nitrate d'ammonium à 5 %

- Dissoudre 50 g de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) dans 900 ml d'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

d. Solution d'ammoniaque au 1/2

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 500 ml d'ammoniaque concentré avec de l'eau distillée,
- Volumer à un litre et homogénéiser.

e. Solution d'ammoniaque 0.5 mol l⁻¹

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 34 ml d'ammoniaque concentré avec de l'eau distillée,
- Volumer à un litre et homogénéiser.

f. Solution d'ammoniaque à 10 % V/V

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 100 ml d'ammoniaque concentré avec de l'eau distillée.
- Volumer à un litre et homogénéiser.

g. Solution d'acide citrique à 10 %

- Dissoudre 100 g d'acide citrique dans 900 ml d'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

h. Solution magnésienne

- Dissoudre 150 g de chlorure de magnésium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 450 ml d'eau distillée.
- Dissoudre 150 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 450 ml d'eau distillée.
- Mélanger les deux solutions.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

3 - EXTRACTION

- Effectuer l'attaque sur une prise d'échantillon de 5 g environ (à ± 0.2 mg) de sol broyé à 0,200 mm.
 - L'échantillon est introduit dans un erlen de 100 ml (à col rodé 29/32).
 - Verser dans l'erlen 30 ml d'acide nitrique concentré et ajuster le réfrigérant sur le col de l'erlen (afin de pouvoir retirer aisément l'erlen, on utilisera un rodet en Téflon que l'on laissera en permanence sur la partie mâle de la jonction).
 - Chauffer et maintenir à douce ébullition pendant 5 heures, sous réfrigérant, à reflux.
 - Laisser refroidir puis rincer le réfrigérant et la jonction avec de l'eau distillée (20 ml environ).
 - Filtrer sur filtre lent durci (SS n° 1507), Ø 110 mm et recueillir le filtrat dans un bécher de 250 ml.
 - Rincer le filtre cinq à six fois avec la solution d'acide nitrique à 3%.
 - Evaporer la solution sur plaque chauffante jusqu'à un volume de 20 ml.
Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection),
 - Ajouter 15 ml d'acide nitrique concentré, puis lentement, sous agitation, 10 ml d'ammoniaque concentré.
 - Faire bouillir deux minutes. Puis en agitant avec une baguette de verre (éviter de toucher les parois du bécher), ajouter dans le centre du bécher, 10 ml de la solution de molybdate d'ammonium à 15%. Agiter encore pendant une minute.
 - Laisser reposer une nuit.
 - Filtrer la solution sur filtre moyen (SS n° 589 2) Ø 110 mm, (prendre soin de numéroter les entonnoirs).
 - Laver le bécher, le précipité puis le filtre cinq à six fois avec la solution de nitrate d'ammonium à 5%.
 - Placer sous les entonnoirs le bécher correspondant ayant été utilisé pour la précipitation (des cristaux de phosphomolybdate sont restés accrochés aux parois).
 - Dissoudre le précipité resté sur le filtre avec 20 ml de solution ammoniacale au 1/2 (4 fois 5 ml).
 - Laver trois à quatre fois le filtre avec la solution d'ammoniaque 0.5 mol l⁻¹.
 - Rincer le filtre et l'entonnoir avec de l'eau distillée.
 - Au contenu du bécher, ajouter 20 ml de la solution d'acide citrique à 10% et laisser refroidir.
 - Opérer avec un pH mètre. Amener le pH à 6 avec la solution d'ammoniaque au 1/2 (pour l'approche) puis affiner avec la solution d'ammoniaque à 0.5 mol l⁻¹.
 - Ajouter lentement (on peut utiliser une burette), avec agitation magnétique, 20 ml de solution magnésienne.
 - Ajouter ensuite, lentement, la solution d'ammoniaque au 1/2, jusqu'à pH 7 environ ; contrôler le pH avec le pHmètre.
 - Continuer au goutte à goutte l'addition de la solution d'ammoniaque au 1/2 jusqu'à pH 9.3-9.5.
 - Maintenir l'agitation pendant 30 minutes.
 - Laisser reposer une nuit.
 - Filtrer sur filtre moyen (SS n° 589-2), Ø 90 mm et laver avec une solution d'ammoniaque à 10%.
 - Sécher les filtres (dans les entonnoirs) à l'étuve pendant quelques heures.
 - Calciner à 550 °C dans des capsules de porcelaine préalablement tarées (stabilisées à 950 °C et refroidies en dessiccateur), puis peser les capsules refroidies au dessiccateur.
 - Faire un blanc. Un témoin peut être nécessaire pour vérifier le bon déroulement des opérations.
- Une double précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien est préconisée.
- Dissoudre le précipité avec de l'acide nitrique 3 mol l⁻¹.
 - Ajouter 4 ml de mixture magnésienne et précipiter avec la solution d'ammoniaque, comme précédemment.

4 - CALCULS

Soit en g

P_v	Poids de la capsule vide
P_r	Poids de la capsule plus le résidu
P_{vb}	Poids de la capsule vide (blanc)
P_{rb}	Poids de la capsule plus le résidu (blanc)
P_e	Prise d'échantillon
Fh	Facteur d'humidité

$$P_2O_5, \text{mg g}^{-1} = 0,638 [(p_r - p_v) - (p_{rb} - p_{vb})] * 1000 * Fh / P_e$$

PHOSPHORE ASSIMILABLE

METHODE OLSEN MODIFIÉE DABIN

pour les sols calcaires, alcalins, neutres
ou acides (riches en oxydes de fer et d'aluminium)

1 - APPAREILS

- pH mètre et électrode de verre combinée
- Agitateur va et vient
- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab 1000"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Solution de soude 5 mol l⁻¹

Sous une hotte, porter des gants et des lunettes de protection.

- Dissoudre 20 g de soude en pastilles P.A. avec de l'eau distillée.
- Laisser refroidir et volumer à 100 ml avec l'eau distillée.
- Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

b. Réactif d'extraction

Solution demi molaire de fluorure d'ammonium et d'hydrogénocarbonate tamponnée à pH 8.5.

- Dissoudre avec 500 ml environ d'eau distillée, 18.5 g de fluorure d'ammonium (NH₄F) et 42 g d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃).
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée et ajuster le pH de la solution (à l'aide d'un pH mètre), à 8.5 par addition (goutte à goutte) de soude 5 mol l⁻¹.
- Transvaser la solution dans un flacon de polyéthylène.

NOTES :

Cette solution doit être préparée juste avant l'usage, ne pas la conserver au-delà de 24 heures.

c. Acide sulfurique au 1/2

Sous une hotte, porter des gants et des lunettes de protection.

- Verser 500 ml d'acide sulfurique concentré P.A, par petites fractions, et en agitant,, dans un bécher de un litre contenant 480 ml d'eau distillée,
- Laisser refroidir à la température ambiante et volumer à un litre.
- Homogénéiser.

d. Solution d'acide borique à 5 %

- Dissoudre 50 g d'acide ortho-borique P.A. (H_3BO_3) dans de l'eau distillée à 40 °C.
- Volumer à un litre. Cette solution est proche de la saturation, de l'acide borique peut recristalliser au fond du flacon.

e. Solution de fond

Opérer dans un bécher en plastique.

- Ajouter goutte à goutte, et en agitant (agitateur magnétique) 75 ml d'acide sulfurique au 1/2 à un litre de solution d'extraction.

f. Acide sulfurique à 5 eq l⁻¹ (5 N)

Sous une hotte, porter des gants et des lunettes de protection.

- Verser lentement et en agitant, 140 ml d'acide sulfurique concentré P.A. dans 700 ml d'eau.
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

g. Ammonium heptamolybdate à 40 g l⁻¹

- Dissoudre 4 g d'ammonium heptamolybdate, 4 H₂O P.A. ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$) avec 80 ml d'eau distillée (chauffer légèrement pour accélérer la dissolution).
- Laisser refroidir et compléter le volume à 100 ml.
- Conserver en flacon de verre brun et filtrer avant chaque utilisation.

h. Potassium et antimoine oxytartrate (émétique) à 2.612 g l⁻¹

- Dissoudre 261.2 mg de potassium et antimoine oxytartrate P.A. avec 100 ml d'eau distillée.

Une grande attention doit être apportée à la manipulation de ce produit très toxique, utiliser des gants. Ajouter du sulfure de sodium à l'excès de réactif inutilisé, avant son élimination.

i. Réactif sulfomolybdique

Mélanger dans l'ordre :

- 42.8 ml d'acide sulfurique à 5 eq l⁻¹.
- 16.8 ml de solution d'heptamolybdate d'ammonium à 40 g l⁻¹.
- 5.6 ml de potassium et antimoine oxytartrate.
- Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.
- Conserver en flacon de verre brun.
- Filtrer sur coton de verre avant utilisation (si nécessaire).

j. Solution d'acide ascorbique à 7.5 g l⁻¹

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 0.750 g d'acide ascorbique P.A. dans de l'eau distillée puis compléter le volume à 100 ml.
- Ajouter 20 µl de Levor IV dans la solution d'acide ascorbique.

3 - EXTRACTION

- Introduire, dans un flacon en plastique de 100 ml, environ 1 g (à ± 0.2 mg) de sol tamisé à 0,50 mm.
 - Effectuer une détermination de l'humidité de l'échantillon.
 - Verser 50 ml de réactif d'extraction (utiliser une burette à zéro automatique) puis fermer hermétiquement le flacon et l'agiter vigoureusement à la main.
 - Placer l'échantillon sur un agitateur va et vient et agiter pendant une heure.
- Le nombre d'échantillons d'une série sera fonction de la capacité de la centrifugeuse.
- Déboucher les flacons et les placer dans la centrifugeuse.
 - Centrifuger 3 mn à 3500 tours mn⁻¹.

Aussitôt après centrifugation,

- prélever (à la pipette de précision) 20 ml de solution claire et introduire le prélèvement dans un flacon en plastique de 100 ml.

Porter des lunettes de protection.

- Ajouter goutte à goutte et en agitant, 1.5 ml d'acide sulfurique au 1/2 (acidification du milieu pour permettre la floculation des acides humiques, cette acidification entraîne un dégagement de gaz carbonique). Agiter plusieurs fois la solution avant de boucher (à demi) le flacon.
- Laisser reposer une nuit, puis filtrer sur filtre lent, Ø 90 mm (utiliser un entonnoir en plastique).
- Recueillir le filtrat dans un flacon de plastique de 50 ml.
- Conserver les échantillons au réfrigérateur.

NOTE :

La quantité de phosphore extraite dépend de la durée de contact du réactif d'extraction avec l'échantillon. Il est donc important que les opérations d'extraction, de centrifugation et de prélèvement soient réalisées de façon continue.

Utiliser une burette de 25 ml graduée au 1/10^{ème} pour délivrer l'acide sulfurique au 1/2.

4 - GAMME ETALON

a. Solution de phosphore à 1 g l⁻¹ de P₂O₅

- Peser dans un bécher de 100 ml 1.927 g de potassium dihydrogénophosphate P.A., séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur.
- Dissoudre le sel avec de l'eau distillée puis transvaser la solution dans une fiole jaugée de un litre.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée et homogénéiser.

b. Solution de phosphore à 100 mg l⁻¹ de P₂O₅

Dans une fiole jaugée de 250 ml,

- Diluer 25 ml de solution à 1 g l⁻¹ de P₂O₅ (prélever à la pipette de précision).
 - Volumer avec de l'eau distillée et homogénéiser.
- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de P₂O₅ à 100 mg l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programmes 41 et 42.

Syr. :	5000 µl	
Asp. speed :	30	
Dis. speed :	15	
A A :	3500	programme 41
A A :	2800	programme 42

mode	µl P ₂ O ₅ 100 mg l ⁻¹	P ₂ O ₅ mg l ⁻¹	fiole ml	programme
D.	500	0.500	100	41
D.	1000	1.00	"	"
D.	2000	2.00	"	"

mode	µl P ₂ O ₅ 1 g l ⁻¹	P ₂ O ₅ mg l ⁻¹	fiole ml	programme
D.	400	4.00	100	42
D.	600	6.00	"	"
D.	800	8.00	"	"
D.	1000	10.00	"	"

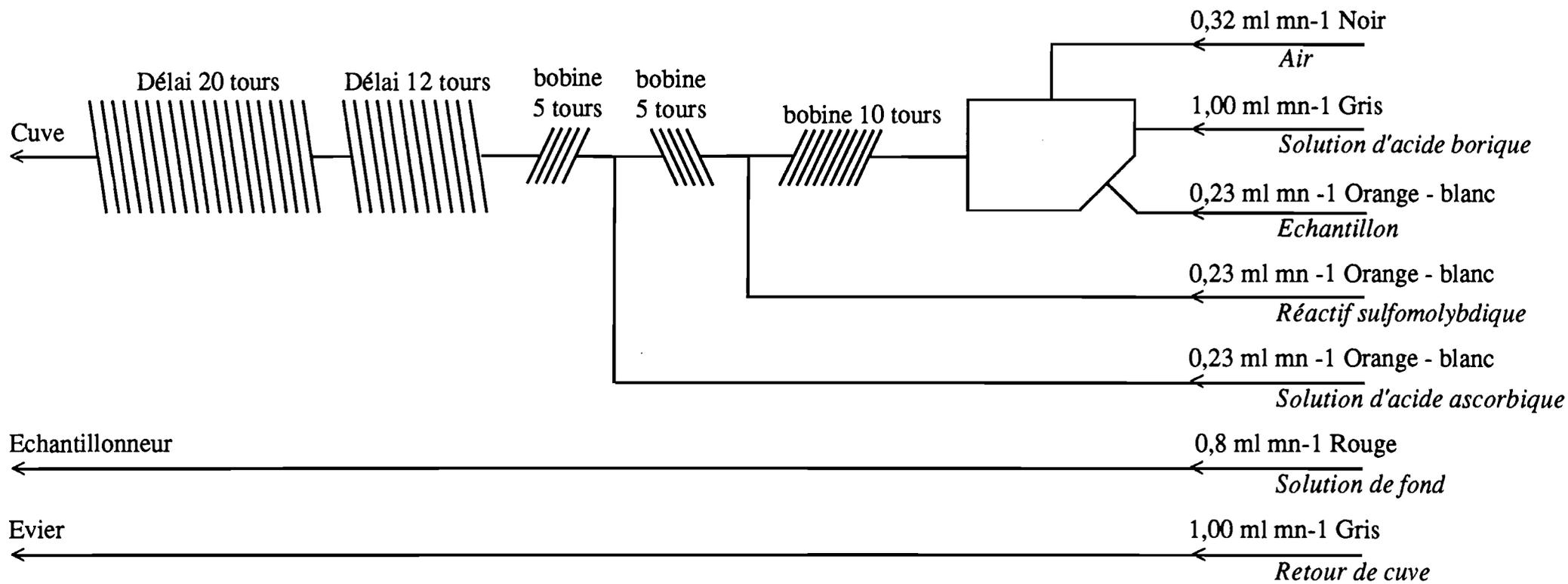
Compléter le volume de la fiole avec la solution de fond.

Le milieu contenant de l'acide fluorhydrique, opérer point par point. Dès que la solution est mise à volume, l'homogénéiser et la transvaser dans un flacon plastique.

5 - MANIFOLD

- 2 filtres :	880 mm
- 2 cellules :	199-B021-04
- Cuve :	30 mm
- Délai :	12 + 20 tours
- Vitesse :	40 1x1
- Expansion :	0.85

PHOSPHORE ASSIMILABLE
Méthode OLSEN modifiée DABIN



6 - CALCULS

Les mesures sont exprimées en mg l⁻¹ de P₂O₅

C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = (100 + H%)/100
P _e	Prise d'échantillon

$$P_2O_5 \text{ mg g}^{-1} = (((C_e * x) - C_b) / 1000) * (21.5/20) * (50/p_e) * Fh$$

$$P_2O_5 \text{ mg g}^{-1} = (C_e * x) - C_b * 1.075 * 0.05 * Fh / P_e$$

$$P_2O_5 \text{ mg g}^{-1} = 0.05375 * Fh * ((C_e * x) - C_b) / P_e$$

METHODE TRUOG

pour les sols neutres ou calcaires

1 - APPAREILS

- pH mètre et électrode de verre combinée
- Agitateur va et vient
- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab 1000"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Solution d'acide sulfurique 1 eq l⁻¹ (0.5 mol l⁻¹ ou 1 N)

Sous une hotte, (porter des lunettes de protection et des gants).

- Verser par petites portions, 28 ml d'acide sulfurique P.A. concentré, dans un bécher contenant 975 ml d'eau distillée.
- Utiliser un agitateur magnétique.

b. Solution d'acide sulfurique ~ 0.05 mol l⁻¹ (ou N/10)

- Verser 10 ml d'acide sulfurique à 1 eq l⁻¹ (0.5 mol l⁻¹ ou 1 N) dans un erlen contenant 90 ml d'eau distillée.
- Homogénéiser.

c. Solution d'ammoniaque ~ 0.1 mol l⁻¹ (ou N/10)

Sous une hotte, (porter des lunettes de protection et des gants).

- Verser, tout en agitant, 7.5 ml d'ammoniaque concentré à 25 % (d. 0.91) dans un erlen contenant 800 ml d'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée et homogénéiser.

d. Solution d'extraction

- Prélever, à la pipette, 10 ml d'acide sulfurique 0.5 mol l⁻¹ (1N), introduire la prise dans une fiole de 5 litres et volumer avec de l'eau distillée.
- Dissoudre 3 g de sulfate d'ammonium dans cette solution.
- Ajuster le pH à 3.0 par ajout de quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'ammoniaque N/10.

e. Réactif sulfomolybdique

- Dissoudre 5.881 g d' ammonium heptamolybdate P.A. $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O})$ dans environ 100 ml d'eau distillée (50 à 60 °C).
- Sous une hotte (porter des lunettes de protection), verser par petites fractions, en agitant, 66.5 ml d'acide sulfurique P.A. concentré, dans environ 300 ml d'eau distillée. Laisser refroidir.
- Verser la solution d'acide sulfurique dans la solution de molybdate et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.
- Conserver dans un flacon de verre brun.
- Vérifier la limpidité du réactif avant utilisation.
- Filtrer sur coton de verre, si nécessaire.

f. Solution d'acide ascorbique à 6 g l⁻¹

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 6 g d'acide ascorbique P.A. dans de l'eau distillée puis volumer à un litre.
- Ajouter 0.2 ml de Levor IV et homogénéiser.

3 - EXTRACTION

- Introduire dans un flacon en plastique de 250 ml, environ 1 g (± 0.2 mg) de sol tamisé à 0,50 mm.
- Effectuer une mesure de l'humidité de l'échantillon.
- Verser 200 ml de solution d'extraction, agiter à la main pour mettre en suspension puis placer l'échantillon sur un agitateur va et vient et agiter pendant une demi-heure.
- Centrifuger immédiatement après l'agitation, à 3500 tours mn⁻¹ pendant 3 mn. Le nombre d'échantillons d'une série sera fonction de la capacité de la centrifugeuse.
- Prélever immédiatement (avec une pipette à zéro automatique) 20 ml d'extrait.
- Conserver le prélèvement dans un flacon en plastique de 50 ml.

NOTE :

La quantité de phosphore extraite dépend de la durée de contact du réactif d'extraction avec l'échantillon. Il est donc important que les opérations d'extraction, de centrifugation et de prélèvement soient réalisées de façon continue.

4 - GAMME ETALON

a. Solution de phosphore à 1g l⁻¹ de P₂O₅

- Peser dans un bécher de 100 ml 1.927 g de potassium dihydrogénophosphate P.A., séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur.
- Dissoudre le sel avec de l'eau distillée puis transvaser la solution dans une fiole jaugée de un litre.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée et homogénéiser.

b. Solution de phosphore à 100 mg l⁻¹ de P₂O₅

Dans une fiole jaugée de 250 ml,

- Diluer 25 ml de solution de phosphore à 1 g l⁻¹ de P₂O₅ (prélever avec une pipette de précision).
 - Volumer avec la solution d'extraction et homogénéiser.
- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de P₂O₅ à 100 mg l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme .vv.

Syr. : 5000 µl
Asp. speed : 30
Dis. speed : 15
A A : 4500

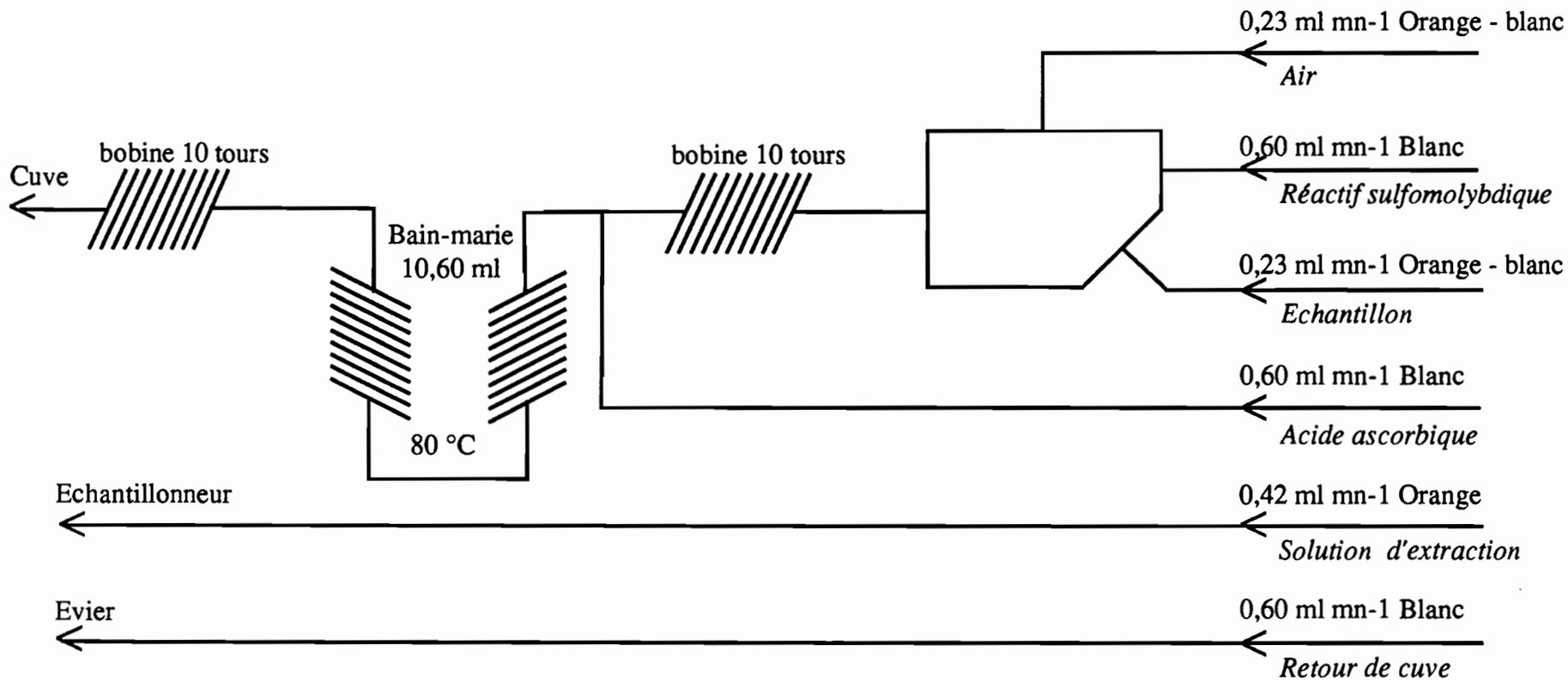
mode	µl P ₂ O ₅ 100 mg l ⁻¹	P ₂ O ₅ mg l ⁻¹	fiole ml
D.	100	0.100	100
D.	100	0.200	50
D.	200	0.400	"
D.	400	0.800	"
D.	500	1.00	"
D.	700	1.40	"
D.	1000	2.00	"
D.	1500	3.00	"

Compléter le volume de la fiole avec la solution d'extraction.

5 - MANIFOLD

2 filtres : 820 mm
2 cellules : 199-B021-04
Cuve : 30 mm
Bain-Marie : 80 °C réf. 157 - B 273 - 41
Vitesse : 40 1x1
Expansion :

PHOSPHORE ASSIMILABLE
Méthode TRUOG



6 - CALCULS

Les mesures sont exprimées en mg l^{-1} de P_2O_5

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = $(100 + H\%)/100$
P_e	Prise d'échantillon

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ mg g}^{-1} = \text{Fh} * ((C_e * x) - C_b) * 200/1000/P_e$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ mg g}^{-1} = 0.2 \text{ Fh} * ((C_e * x) - C_b)/P_e$$

RETENTION DU PHOSPHORE

1 - APPAREILS

- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab 1000"
- Centrifugeuse
- pH mètre avec électrode de verre combinée

2 - REACTIFS

a. Solution de rétention

- Dissoudre 4.40 g de potassium dihydrogénophosphate P.A. (KH_2PO_4) soit 1 g de P (ou 2.294 g de P_2O_5) et 16.4 g d'acétate de sodium P.A. (CH_3COONa , $3\text{H}_2\text{O}$) dans environ 900 ml d'eau distillée.
- Ajuster le pH entre 4.55 et 4.65 avec de l'acide acétique concentré P.A. (10 ml).
- Volumer à un litre.

b. Solution d'acide nitrique au 1/3 (33 % V/V)

Sous une hotte, (porter des lunettes et des gants de protection).

- Diluer 300 ml d'acide nitrique P.A. concentré avec 600 ml d'eau distillée.

c. Solution de monovanadate d'ammonium à 2.5 g l⁻¹

- Dissoudre 2.5 g de monovanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans 250 ml d'eau distillée bouillante.
- Laisser refroidir, puis ajouter 20 ml d'acide nitrique P.A. concentré, puis volumer à 1 litre.

d. Solution d'heptamolybdate d'ammonium à 50 g l⁻¹

- Dissoudre 25 g d'heptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) à 50 g l⁻¹ dans 250 ml d'eau distillée à 75 °C.
- Laisser refroidir, puis volumer à 500 ml.

e. Solution vanadomolybdique

Mélanger dans l'ordre :

- 100 ml d'acide nitrique à 33 %
- 100 ml de solution de monovanadate d'ammonium à 2.5 g l⁻¹
- 100 ml de solution d'heptamolybdate d'ammonium à 50 g l⁻¹
- Ajouter 600 ml d'eau distillée et homogénéiser.

f. Solution de fond

- Dissoudre 16.4 g d'acétate de sodium P.A. (CH_3COONa , $3\text{H}_2\text{O}$) dans environ 900 ml d'eau distillée. Ajuster le pH entre 4.55 et 4.65 avec de l'acide acétique (environ 10 ml).
- Volumer à un litre.

g. Solution de fond diluée au 1/5

- introduire 100 ml (prélever à la pipette) de solution de fond dans une fiole jaugée de 500 ml et volumer avec de l'eau distillée.

3 - EXTRACTION

- Introduire 5 g (± 0.01 g) de sol tamisé à 2.00 mm, séché à l'air, dans un tube (sec) de centrifugeuse de 30 ml ou dans un flacon plastique de 100 ml.
- Ajouter, à la pipette, 25 ml de solution "de rétention". Agiter 24 heures, à température ambiante (salle climatisée).
- Centrifuger pendant 15 mn, à 2000 tours mn^{-1} , à 25 °C.
- Filtrer la solution sur filtre moyen (\varnothing 90 mm) et recueillir la solution filtrée dans un flacon plastique de 25 ml (rincer le flacon avec les premiers ml de filtrat).

4 - GAMME ETALON

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de rétention à 1 g l⁻¹ de P, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme aa, ab, ac et ad.

Syr. :	10000 µl	
Asp. speed :	30	
Dis. speed :	15	
A :	7000	programme aa
A.	6000	programme ab
A.	8000	programme ac
A.	10000	programme ad

mode	ml solution rétention	P %	ml solution fond	fiole ml	programme
D.	1	10	9	50	aa
D.	2	20	8	"	aa
D.	4	40	6	"	aa
D.	6	60	4	"	ab
D.	8	80	2	"	ac
D.	10	100	0	"	ad

Compléter le volume avec de l'eau distillée.

5 - DOSAGE

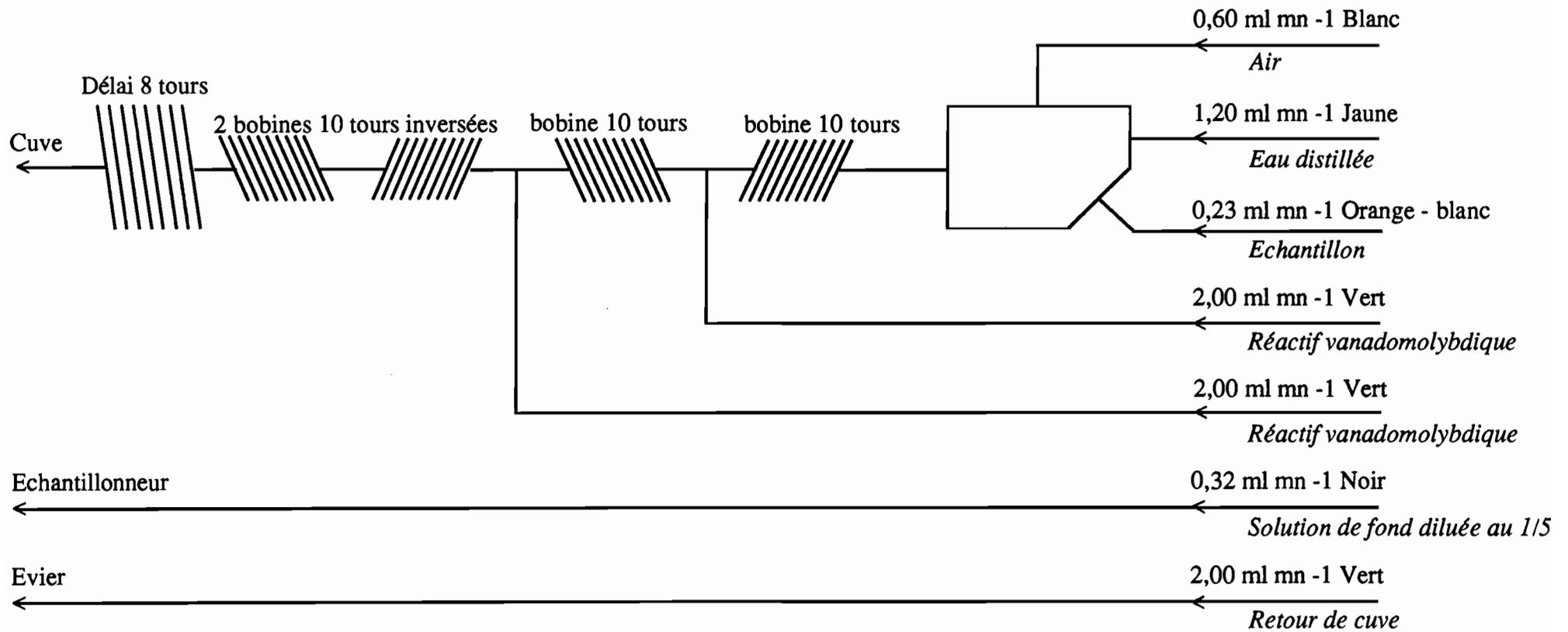
- Diluer tous les échantillons au 1/5^{ème}.

La solution de fond diluée au 1/5^{ème} sera utilisée pour le point zéro (ligne de base).

6 - MANIFOLD

2 filtres :	420 nm
2 cellules :	199-B021-01
Cuve :	15 mm
Prélèvement :	60 2/1
Expansion :	1.,2
Damp :	1

RETENTION DE PHOSPHORE



7 - CALCULS

Les mesures sont exprimées en P %

- C_b Concentration du blanc (solution de rétention diluée au 1/5^{ème}
ou P % = 100)
 C_e Concentration de l'échantillon

$$\text{P Ret \%} = (C_b - C_e)$$

une rétention de 100 % correspond à la fixation de 0.5 g de P par 100 g de sol.

ANALYSE TOTALE

PERTE AU FEU

1 - APPAREIL

- Four à moufle

2 - MODE OPERATOIRE

- Peser dans un creuset de porcelaine préalablement calciné à 1000 °C et refroidi dans un dessiccateur environ 1 g de sol (à ± 0.2 mg) séché à l'air et broyé à 0.200 mm.
- Sécher à l'étuve à 105 °C, pendant 24 h, le creuset contenant l'échantillon.
- Peser l'ensemble creuset plus échantillon après refroidissement au dessiccateur.
- Placer le creuset contenant l'échantillon (séché à 105 °C) dans le four à mouffles et chauffer à 400 °C pendant une heure, puis monter progressivement la température à 1000 °C et laisser à cette température pendant trois heures.
- Retirer le creuset (attendre que la température soit inférieure à 350 °C) puis peser après avoir laissé refroidir, dans un dessiccateur, à la température ambiante.

3 - CALCULS

Profiter de la détermination de la perte au feu pour calculer le facteur d'humidité.

C_v	Poids de la capsule vide
C_{sh}	Poids de la capsule plus l'échantillon séché à l'air
C_{ss}	Poids de la capsule plus l'échantillon séché à 105 °C
C_{sc}	Poids de la capsule plus l'échantillon après calcination

Facteur d'humidité : Fh

$$Fh = 1 + (C_{sh} - C_{ss}) / (C_{ss} - C_v)$$

Perte au feu : PAF %

$$PAF \% = 100 * (C_{ss} - C_{sc}) / (C_{ss} - C_v)$$

RESIDU INSOLUBLE et SILICE

1 - APPAREILS

- Four à moufle
- Capsules de platine

2 - REACTIFS

a. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée.
- Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).
- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Agiter jusqu'à complète dissolution.
- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

b. Solution d'hydroxyde de sodium à 6 %

- Travailler sous une hotte, (porter des lunettes et des vêtements de protection).
- Dissoudre dans 600 ml d'eau déminéralisée, 60 g d'hydroxyde de sodium P.A. en pastilles.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

c. Solution d'acide perchlorique à 2 %

- Sous une hotte, (porter des lunettes et des gants de protection).
- Diluer 20 ml d'acide perchlorique concentré PA dans 800 ml d'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

d. Solution d'acide nitrique à 3 %

- Sous une hotte, (porter des lunettes et des gants de protection).
- Diluer 30 ml d'acide nitrique concentré P.A.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

3 - MISE EN SOLUTION

L'acide perchlorique réagit violemment (de manière **EXPLOSIVE**) avec la matière organique,

RESPECTER IMPERATIVEMENT LE MODE OPERATOIRE.

- Peser dans un tube de digestion "BUCHI" (pour minéralisation de l'azote), environ 1 g de sol (à ± 0.2 mg) séché à l'air, broyé à 0.200 mm.
- Sous une hotte, (porter des lunettes et des vêtements de protection).
- Ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré P.A.(cette quantité peut être portée à 10 ml et plus selon la teneur en matière organique).
- Chauffer (sur chauffe ballon avec corps de chauffe en porcelaine ou en céramique) à ébullition en agitant constamment jusqu'à élimination complète des vapeurs rousses. (il peut être nécessaire d'ajouter quelques millilitres d'acide nitrique pour compléter la destruction de la matière organique).
- Réduire le volume d'acide au maximum, sans amener à sec, (Attention aux projections).
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Ajouter 15 ml d'acide perchlorique concentré P.A.
- Chauffer fortement jusqu'à apparition des fumées blanches d'acide perchlorique (signe de l'élimination de l'acide nitrique) puis réduire la température et maintenir à douce ébullition pendant 4 heures.
- Placer un entonnoir \varnothing 70 mm sur le tube pour favoriser la condensation des vapeurs perchloriques (attention : ne jamais amener à sec le contenu du tube de digestion : il y a **RISQUE D'EXPLOSION**).
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Transvaser la solution dans un bécher de 250 ml, laver les parois du tube avec la solution d'acide perchlorique à 2 %, utiliser un policeman pour entraîner la silice pouvant adhérer aux parois.
- Filtrer la solution sur filtre bleu \varnothing 90 mm et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml contenant 10 ml de solution de lanthane à 25 %.
- Rincer le filtre et le résidu, par petites fractions d'acide perchlorique à 2 %.
- Compléter le volume à 250 ml avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

NOTE :

Si la teneur en matière organique est supérieure à 20 %, l'échantillon sera préalablement calciné (dans une nacelle en silice) pendant deux heures à 450 °C.

Les cendres seront ensuite transvasées dans le tube de digestion, puis la nacelle sera lavée avec l'acide nitrique concentré P.A. que l'on recueillera dans le tube de digestion. On effectuera alors l'attaque selon le protocole décrit précédemment.

4 - DETERMINATION DU RESIDU INSOLUBLE ET DE LA SILICE

- Laver le filtre avec la solution d'acide nitrique à 3 % pour éliminer l'acide perchlorique (200 ml d'acide nitrique sont nécessaires pour être assuré de l'élimination totale de l'acide perchlorique).
- Placer le filtre dans une capsule de verre Ø 45 mm et mettre à sécher à l'étuve à 105 °C pendant une nuit.
- Faire brûler le filtre au dessus d'une capsule de platine préalablement tarée (C_n), récupérer les cendres et le résidu total dans la capsule.
- Calciner au four à moufle pendant une heure à 900 °C.
- Peser la capsule et le résidu (C_n) après refroidissement dans un dessiccateur.
- Transvaser le résidu dans un bécher de 250 ml, et contrôler le poids de la capsule vide (C_v).
- Verser 50 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 6 %.
- Porter le bécher sur une plaque chauffante à 80 °C et maintenir 5 jours à cette température tout en conservant le même volume de solution (ajuster éventuellement le volume par addition d'eau déminéralisée).
- Filtrer la solution alcaline sur filtre bleu Ø 90.
- Laver le bécher avec une solution d'acide nitrique à 8 % et entraîner tout le résidu sur le filtre (utilisé un policeman si nécessaire).
- Rincer plusieurs fois le bécher et le filtre avec cette solution d'acide nitrique à 3 % pour entraîner tout le sodium (200 ml de solution suffisent).
- Placer le filtre dans une capsule de verre Ø 45 mm et mettre à sécher à l'étuve à 105 °C pendant une nuit.
- Faire brûler le filtre au dessus d'une capsule de platine préalablement taré (C_v), récupérer les cendres et le résidu insoluble dans la capsule.
- Calciner au four à moufle pendant une heure à 900 °C.
- Peser la capsule et le résidu insoluble (C_{ri}) après refroidissement dans un dessiccateur.

5 - CALCULS

P_e	Prise d'échantillon
C_n	Poids de la capsule vide avant calcination
C_{ri}	Poids de la capsule et du résidu total après calcination
C_v	Poids de la capsule vide avant calcination
C_{ri}	Poids de la capsule et du résidu insoluble après calcination
Fh	Facteur d'humidité

Residu Total

$$\text{RET \%} = ((C_{ri} - C_n)/P_e) * 100 * Fh$$

Résidu InSoluble

$$\text{RIS \%} = ((C_{ri} - C_v)/P_e) * 100 * Fh$$

Silice

$$\text{SiO}_2 \% = \text{RET \%} - \text{RIS \%}$$

METAUX

ALUMINIUM, CHROME, COBALT,
CUIVRE, FER, MANGANÈSE, NICKEL.

1 - APPAREILS

- Diluteur "Microlab M 1000"
- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

a. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée.

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

-Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.

- Agiter jusqu'à complète dissolution.

- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

3 - GAMMES ETALONS

a. Aluminium

* Solution d'aluminium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Al 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution d'aluminium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programmes :

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 10000 programme 29
A : 10000 programme xx
A : 1000 programme yy

mode	µl Al 1 g l ⁻¹	Al mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%	programme
D.	10000	100.00	100	2	4	29
D.	7500	75.00	100	2	4	xx
D.	10000	50.00	200	4	8	29
D.	2500	25.00	100	2	4	xx
D.	1000	10.00	100	2	4	yy

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Chrome

* Solution de chrome à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Cr 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de chrome à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8250

mode	µl Cr 1 g l ⁻¹	Cr mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	4000	20.00	200	4	8
D.	1500	15.00	100	2	4
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	500	5.00	100	2	4
D.	250	2.50	100	2	4

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Cobalt

* Solution de cobalt à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Co 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de cobalt à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Co 1 g l ⁻¹	Co mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Cuivre

* Solution de cuivre à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Cu 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de cuivre à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Cu 1 g l ⁻¹	Cu mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

e. Fer

* Solution de Fer à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Fe 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de fer à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programmes :

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 10000 programme 29
A : 10000 programme xx
A : 1000 programme yy

mode	µl Fe 1 g l ⁻¹	Fe mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%	programme
D.	10000	100.00	100	2	4	29
D.	7500	75.00	100	2	4	xx
D.	10000	50.00	200	4	8	29
D.	2500	25.00	100	2	4	xx
D.	1000	10.00	100	2	4	yy

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

f. Manganèse

* Solution de manganèse à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Mn 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de manganèse à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Mn 1 g l ⁻¹	Mn mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

g. Nickel

* Solution de nickel à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Ni 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de nickel à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8250

mode	µl Ni 1 g l ⁻¹	Ni mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	4000	20.00	200	4	8
D.	1500	15.00	100	2	4
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	500	5.00	100	2	4
D.	250	2.50	100	2	4

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

4 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

a. Aluminium

Programme	3
Mode	Absorbance
Position de la lampe	3
λ	309.3 nm
Intensité	10 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	254.6
Flamme	N_2O/C_2H_2
Débit	3.5/5.5 puis 3.5/4.5 (cône 1.5 cm)
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	50 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

b. Chrome

Programme	7
Mode	Absorbance
Position de la lampe	3
λ	357.9 nm
Intensité	7 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	298.3
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.75
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	10 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

c. Cobalt

Programme	4
Mode	Absorbance
Position de la lampe	4
λ	240.7 nm
Intensité	7 mA
Fente	0.2
Photomultiplicateur	417.1
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

d. Cuivre

Programme	1
Mode	Absorbance
Position de la lampe	1
λ	324.8 nm
Intensité	4 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	279.6
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

e. Fer

Programme	2
Mode	Absorbance
Position de la lampe	2
λ	248.3 nm
Intensité	10 mA
Fente	0.2
Photomultiplicateur	392.1
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	50 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

f. Manganèse

Programme	5
Mode	Absorbance
Position de la lampe	1
λ	279.5 nm
Intensité	5 mA
Fente	0.2
Photomultiplicateur	368.6
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

g. Nickel

Programme	6
Mode	Absorbance
Position de la lampe	2
λ	232.0 nm
Intensité	8 mA
Fente	0.2
Photomultiplicateur	460.8
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	10 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

5 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l⁻¹.

P _e	Prise d'échantillon en g
C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x
Fh	Facteur d'humidité

$$\text{Me \%} = ((C_e * x) - C_b) * (250/1000) * (100/(1000 * P_e)) * Fh$$

$$\text{Me \%} = 0.025 * ((C_e * x) - C_b) * Fh / P_e$$

Coefficients de conversion : k

Al ₂ O ₃	=	Al	*	1.889
Cr ₂ O ₃	=	Cr	*	1.462
CoO	=	Co	*	1.271
CuO	=	Cu	*	1.252
Fe ₂ O ₃	=	Fe	*	1.430
MnO ₂	=	Mn	*	1.582
NiO	=	Ni	*	1.273

$$\text{MeO \%} = 0.025 * k * ((C_e * x) - C_b) * Fh / P_e$$

1 - APPAREILS

- pH mètre et électrode de verre combinée
- Autoanalyseur "Technicon II"
- Diluteur "Microlab M 1000"
- Micro-ordinateur

2 - REACTIFS

a. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée.

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Agiter jusqu'à complète dissolution.
- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

b. Solution de lanthane à 2 %

- Dans une fiole de 500 ml, diluer 40 ml de solution de lanthane à 25 % avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à 500 ml avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Solution d'acide perchlorique à 10 %

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 10 ml d'acide perchlorique concentré P.A. (HClO_4) dans 80 ml d'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à 100 ml avec l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Solution d'acide chloroacétique à pH 2.9

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Dans un bécher de un litre contenant 400 ml d'eau déminéralisée, dissoudre 236 g d'acide chloroacétique P.A. (ClCH_2COOH).
- Dans un bécher de 400 ml contenant 250 ml d'eau déminéralisée, dissoudre 50 g de sodium hydroxyde P.A.
- Verser la solution de soude dans la solution d'acide monochloroacétique et homogénéiser.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

e. Solution d'acide chromotropique

- Dissoudre, dans un bécher de un litre contenant 500 ml d'eau déminéralisée, 5 g d'acétate de sodium P.A. (CH_3COONa , 3 H_2O).
- Dissoudre 4 g d'acide ascorbique avec 250 ml d'eau déminéralisée.
- Verser la solution d'acide ascorbique dans la solution d'acétate de sodium.
- Dissoudre, dans la solution mixte d'acétate de sodium et d'acide ascorbique, 2 g d'acide chromotropique (sel disodique, 2 H_2O).
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

3 - GAMMES ETALONS

* Solution de titane à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Ti 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de titane à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37.

Syr. : 5000 μl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 1950

mode	$\mu\text{l Ti}$ 1 g l ⁻¹	Ti mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO_4 10 %	ml La 2 %
D.	750	7.50	100	2	5
D.	500	5.00	100	2	5
D.	300	3.00	100	2	5
D.	200	2.00	100	2	5
D.	100	1.00	100	2	5
D.	100	0.50	200	4	10

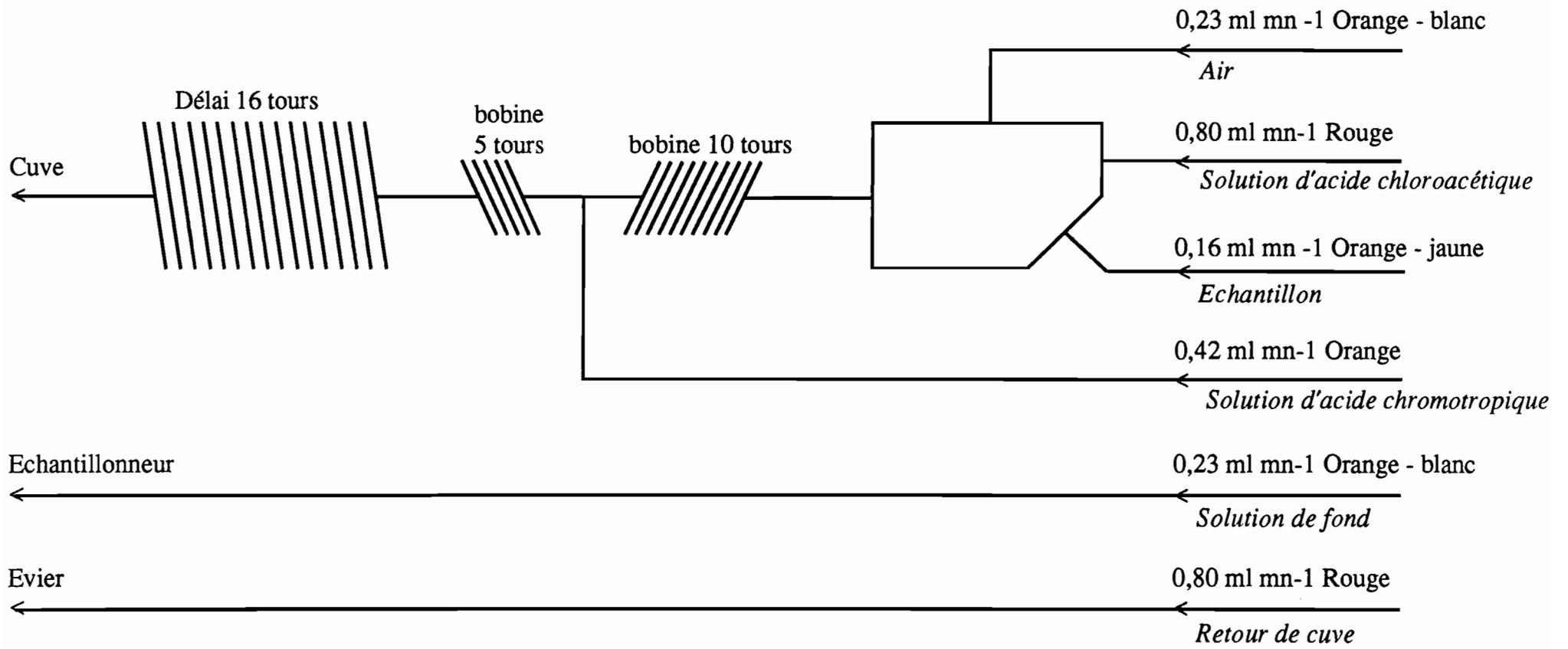
NOTE :

Tous les échantillons seront dilués au 1/10^{ème}, le milieu final sera 0.2 % en acide perchlorique et 0.1 % en La.

4 - MANIFOLD

Filtres :	480 nm et Réf
2 cellules :	199-B021-01
Cuve :	30 mm
Prélèvement :	40 l/l
Damp :	1
Expansion :	2.5

TITANE



6 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l⁻¹ de Ti.

P _e	Prise d'échantillon en g
C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x
Fh	Facteur d'humidité

$$\text{Ti \%} = (C_e - C_b) * x * (250/1000) * (100/(1000 * P_e)) * Fh$$

$$\text{Ti \%} = 0.025 * (C_e - C_b) * x * Fh / P_e$$

Coefficients de conversion : k

$$\text{TiO}_2 = \text{Ti} * 1.668$$

$$\text{TiO}_2 \% = 0.0417 * (C_e - C_b) * x * Fh / P_e$$

DOSAGE DU FER PAR VOLUMETRIE

1 - APPAREILS

- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dossimat Metrohm 655"
- Burette de 5 ou 10 ml
- Electrode combinée de platine

2 - REACTIFS

a. Solution de chlorure stanneux à 10 % dans l'acide chlorhydrique au 1/2

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Dissoudre 10 g de chlorure stanneux (SnCl_2) avec 50 ml d'acide chlorhydrique concentré (HCl) P.A.
- Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

b. Solution de chlorure mercurique à 50 g l⁻¹

Porter des gants.

- Dissoudre 12.5 g de chlorure mercurique (HgCl_2) dans 250 ml d'eau déminéralisée.

Ce produit est très toxique, il doit être manipulé avec précaution. Après usage les solutions seront récupérées dans un récipient dans lequel on ajoutera une quantité équivalente (12.5 g) de sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Le mercure sera précipité sous forme de sulfure de mercure insoluble (noir), les solutions pourront alors être rejetées à l'égout.

c. Solution d'acide chlorhydrique au 1/2

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 250 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. dans 500 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

d. Solution d'acide sulfurique au 1/5

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser lentement, en agitant, 50 ml d'acide sulfurique concentré P.A. dans 200 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Compléter le volume à 250 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

e. Diphenylamine sulfonate de baryum à 0.25 % dans l'eau

- Dissoudre 250 mg de diphenylamine sulfonate de baryum (baryum diphenylaminesulfonate-4) dans 100 ml d'eau déminéralisée.
- Conserver en flacon en verre brun.

f. Solution de potassium dichromate 0.6 mol l⁻¹ ou 0.1 N

A partir d'une ampoule "Titrisol 0.6 mol l⁻¹",

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

g. Solution de potassium dichromate 0.12 mol l⁻¹ ou 0.02 N

- Introduire 200 ml (prélevés avec précision) de la solution de potassium dichromate à 0.6 mol l⁻¹ dans une fiole jaugée de un litre.
- Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

3 - MODE OPERATOIRE

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Prélever à la pipette de précision, 10 ou 20 ml de la solution à analyser.
- Introduire la prise dans un erlen de 250 ml.
- Ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique au 1/2.
- Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Couvrir d'un verre de montre et porter à début d'ébullition.
- Ajouter goutte à goutte la solution de chlorure stanneux, tout en agitant, jusqu'à décoloration de la solution. Ajouter une goutte en excès. Le Fe³⁺ est réduit en Fe²⁺.
- Refroidir la solution en plaçant l'erlen dans un courant d'eau.
- Ajouter 10 ml de la solution de chlorure mercurique et attendre la formation du précipité de chlorure mercurique (oxydation de l'excès de chlorure stanneux en chlorure stannique et formation de chlorure mercurique insoluble).
- Ajouter 3 ml d'acide sulfurique au 1/5.
- Ajouter 5 ml d'acide orthophosphorique concentré P.A.
- Ajouter 5 gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum.
- Titrer par la solution de potassium dichromate 0.12 mol l⁻¹.

NOTE :

L'utilisation du titrimètre avec une électrode de platine combinée, permet un dosage plus précis.

4 - CALCULS

P _e	Prise d'échantillon
V	Volume de la solution d'extraction (250 ml)
V _s	Volume de solution prélevée
V _e	Volume de dichromate nécessaire pour titrer un échantillon
V _b	Volume de dichromate nécessaire pour titrer le blanc
t	Titre de dichromate (0.02 N)
H%	Humidité
Fh	Facteur de correction de l'humidité

$$Fh = (100 + H\%)/100$$

$$Fe_2O_3 \% = ((V_e - V_b) * t * 159.691)/(V_s * 1000) * (V/P_e) * 100 * Fh$$

$$Fe_2O_3 \% = ((V_e - V_b) * t * 15.9691) * V * Fh/(V_s * P_e)$$

ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

1 - APPAREILS

- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

a. Solution de Lanthane à 25 %

- Peser, dans un erlen de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3), puis verser dans l'erlen 300 ml d'eau déminéralisée.
- Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).
- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré.
 - Agiter jusqu'à complète dissolution.
 - Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

3 - GAMMES ETALONS

a. Calcium

* Solution de calcium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Ca 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de calcium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8250

mode	µl Ca 1 g l ⁻¹	Ca mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	4000	20.00	200	4	8
D.	1500	15.00	100	2	4
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	500	5.00	100	2	4
D.	250	2.50	100	2	4

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Magnésium

* Solution de magnésium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Mg 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de magnésium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Mg 1 g l ⁻¹	Mg mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Potassium

* Solution de potassium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" K 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de potassium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl K 1 g l ⁻¹	K mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Sodium

* Solution de sodium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Na 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de sodium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Na 1 g l ⁻¹	Na mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

4 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

a. Calcium

Programme	8
Mode	Absorbance
Position de la lampe	2
λ	422.7 nm
Intensité	10 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	235.8
Flamme	N ₂ O/Acétylène
Débit	3.5/5.5 puis 3.5/4.5 (cône 1.5 cm)
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	10 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

b. Magnésium

Programme	11
Mode	Absorbance
Position de la lampe	1
λ	285.2 nm
Intensité	4 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	267.1
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

c. Potassium

Programme	14
Mode	Absorbance
Position de la lampe	4
λ	766.5 nm
Intensité	5 mA
Fente	1.0
Photomultiplicateur	313.9
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

d. Sodium

Programme	13
Mode	Absorbance
Position de la lampe	3
λ	589.6 nm
Intensité	5 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	248.3
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

5 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l⁻¹.

P _e	Prise d'échantillon en g
C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x
Fh	Facteur d'humidité

$$\text{Base \%} = ((C_e * x) - C_b) * (250/1000) * (100/(1000 * P_e)) * Fh$$

$$\text{Base \%} = 0.025 * ((C_e * x) - C_b) * Fh / P_e$$

Coefficients de conversion : k

CaO	=	Ca	*	1.399
MgO	=	Mg	*	1.658
K ₂ O	=	K	*	1.205
Na ₂ O	=	Na	*	1.348

$$\text{BO \%} = 0.025 * k * ((C_e * x) - C_b) * Fh / P_e$$

FER LIBRE

MÉTHODE DEB

*applicable également
aux sols calcaires ou humifères*

1 - APPAREILS

- pH mètre et électrode de verre combinée
- Centrifugeuse
- Diluteur "Microlab 1000"
- Auto-analyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur.

2 - REACTIFS

a. Solution d'acétate de sodium 1 mol l⁻¹ et de tartrate de sodium 0.2 mol l⁻¹

à partir d'acétate de sodium :

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Peser dans un bécher de 400 ml, au trébuchet, 136 g d'acétate de sodium cristallisé (NaCH₃COO, 3 H₂O).
- Dissoudre avec le minimum d'eau déminéralisée.
- Peser au trébuchet, dans un bécher de 250 ml, 23 g de tartrate de sodium (di sodium tartrate cristallisé).
- Dissoudre avec le minimum d'eau déminéralisée.
- Mélanger les deux solutions et volumer à un litre avec de l'eau déminéralisée.

à partir d'acide acétique et de soude :

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 57.5 ml d'acide acétique cristallisable P.A. avec 200 ml d'eau déminéralisée.
- Peser au trébuchet, dans un bécher de un litre, 40 g de soude en pastilles, P.A.
- Dissoudre avec 400 ml d'eau déminéralisée.
- Verser la solution d'acide acétique dans la solution de soude et bien mélanger.
- Mesurer le pH et ajuster celui-ci à 8.5 avec une solution de soude 5 N ou une solution d'acide acétique au 1/2.
- Peser au trébuchet, dans un bécher de 250 ml, 23 g de tartrate de sodium (di sodium tartrate cristallisé).
- Dissoudre avec le minimum d'eau déminéralisée.
- Verser la solution de tartrate dans la solution d'acétate de sodium et compléter à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Solution d'acide chlorhydrique 0.05 mol l⁻¹ (N/20)

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 8 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A., (utiliser une éprouvette), à deux litres avec de l'eau déminéralisée.

c. Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 %

- Peser 50 g de chlorhydrate d'hydroxylamine P.A. dans un bécher de 400 ml.
- Dissoudre avec de l'eau déminéralisée.
- Filtrer et transvaser dans une fiole de un litre, laver le filtre.
- Volumer à un litre avec de l'eau déminéralisée.

d. Solution d'acide chlorhydrique au 1/5

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 200 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. dans 600 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Volumer à un litre et homogénéiser.

e. Solution d'hydroxyde de sodium 2 mol l⁻¹

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Dissoudre 80 g d'hydroxyde de sodium dans 600 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Volumer à un litre et homogénéiser.

f. Solution tampon pH 3.5

à partir d'acétate de sodium :

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Peser au trébuchet, dans un bécher de un litre, 250 g d'acétate de sodium, (NaCH₃COO, 3H₂O) P.A.
- Dissoudre avec 500 ml d'eau déminéralisée.
- Ajouter à l'éprouvette, sous la hotte, 150 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A.
- Ajouter 250 ml d'eau déminéralisée.
- Ajuster le pH à 3.5 avec de l'acide chlorhydrique au 1/5 ou de la soude 2 mol l⁻¹.
- Volumer à un litre avec de l'eau déminéralisée.

à partir d'acide acétique et de soude :

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Dissoudre 73.5 g de soude en pastilles P.A. avec 400 ml d'eau déminéralisée, laisser refroidir.
- Diluer 105 ml d'acide acétique cristallisable P.A. avec 300 ml d'eau déminéralisée.
- Mélanger lentement les deux solutions.
- Ajouter à l'éprouvette, sous la hotte, 130 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A.
- Ajuster le pH à 3.5 avec de l'acide chlorhydrique au 1/5 ou de la soude 2 mol l⁻¹.
- Volumer à un litre avec de l'eau déminéralisée.

g. Solution de citrate de sodium à 3 %

- Peser 30 g de citrate de sodium P.A. dans un bécher de 250 ml, dissoudre avec de l'eau déminéralisée.
- Transvaser dans une fiole de un litre et volumer avec de l'eau déminéralisée, filtrer si nécessaire.

h. Solution d'acide chlorhydrique à 1 %

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Prélever sous une hotte, à l'éprouvette, 10 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A.
- Diluer à un litre.

i. Solution de T.P.T.Z. à 0.5 g l⁻¹ en milieu chlorhydrique à 1 %

- Peser à la balance de précision (0.1 mg) 500 mg de T.P.T.Z. (tri-(pyridil-2)-2.4.6. triazine - 1.3.5).
- Introduire le T.P.T.Z. dans un bécher de 250 ml et dissoudre avec de l'acide chlorhydrique à 1 %.
- Transvaser dans un flacon de un litre et volumer avec l'acide chlorhydrique à 1 %.

j. Solution de fond

- A l'aide d'une éprouvette graduée, prélever 150 ml de solution d'acétate de sodium 1 mol l⁻¹ et de tartrate de sodium 0.2 mol l⁻¹.
- Introduire la solution dans une fiole jaugée de 500 ml.
- Prélever 150 ml de solution d'acide chlorhydrique N/20 et les verser dans la fiole jaugée.
- Ajouter 6 g d'hydrosulfite de sodium préalablement dissout avec un peu d'eau déminéralisée.
- Ajouter (sous la hotte) 10 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A.
- Volumer à 500 ml avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.
- Laisser reposer une nuit et filtrer si nécessaire.

3 - EXTRACTION

Effectuer les extractions sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Peser environ 1 g (à ± 0.2 mg), de sol broyé à 0.200 mm.
- Introduire la prise d'échantillon dans un tube de centrifugeuse de 100 ml (tube en polypropylène).
- Ajouter à l'éprouvette 50 ml de la solution de tartrate et d'acétate de sodium.
- Agiter énergiquement avec une tige de verre au bout arrondi.
- Ajouter 2 g d'hydrosulfite de sodium (ou dithionite de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) et bien agiter.
- Mettre au bain-marie à 40 °C pendant 40 minutes et agiter énergiquement chaque 5 minutes.
- Centrifuger 3 minutes à 3000 tours minute^{-1} .
- Recueillir la solution limpide dans une fiole jaugée de un litre.
- Reprendre le culot de centrifugation par 50 ml d'acide chlorhydrique N/20 (utiliser une éprouvette).
- Mettre au bain-marie à 40 °C pendant 15 minutes en agitant régulièrement .
- Centrifuger 3 minutes à 3000 tours minute^{-1} .
- Recueillir la solution dans la même fiole jaugée de un litre.
- Répéter deux fois les opérations précédentes :
 - Extraction avec la solution tartrate-acétate + hydrosulfite,
 - Lavage avec la solution chlorhydrique N/20.
- Joindre les solutions dans la même fiole jaugée de un litre.
- Quand les extractions sont terminées, ajouter (sous une hotte) dans la fiole de un litre, 10 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser ; laisser reposer une nuit.
- Filtrer sur filtre bleu Ø 110 mm sec et recueillir le filtrat dans un flacon de 250 ml (les premiers ml du filtrat seront utilisés à rincer le flacon).
- Stocker les solutions en vue du dosage au Technicon.

NOTES :

Le laboratoire disposant d'une centrifugeuse de capacité 8 x 100 ml, effectuer l'extraction sur une série de 16 échantillons que l'on subdivisera en deux groupes. Commencer l'extraction du deuxième groupe 10 minutes après le premier.

Les tiges de verre seront, pendant la durée de la centrifugation, déposées sur un support de façon à éviter toute pollution de la partie en contact avec la solution d'extraction, utiliser toujours la même tige pour le même échantillon.

4 - GAMME ETALON

a. Solution de Fer à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Fe 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
 - Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
 - Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.
- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de fer à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme : yy

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8350

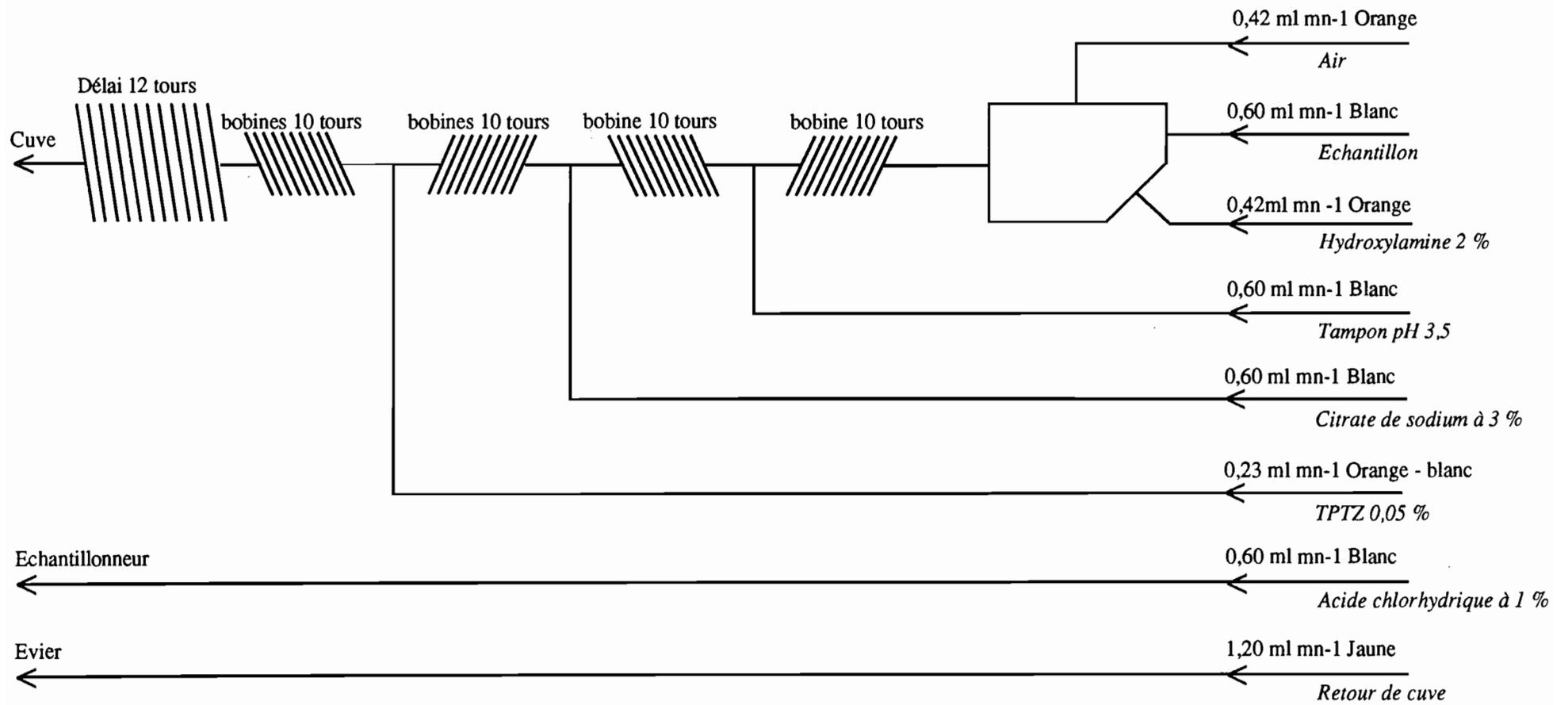
mode	µl Fe 1 g l ⁻¹	Fe mg l ⁻¹	fiole ml	solution de fond ml
D.	3000	30.00	100	50
D.	2000	20.00	100	"
D.	1500	15.00	100	"
D.	1000	10.00	100	"
D.	500	5.00	100	"
D.	250	2.50	100	"
D.	100	1.00	100	"

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

5 - MANIFOLD

2 filtres : 620 nm
2 cellules : 199-B021-01
Cuve : 15 mm
Prélèvement : 40 l/l
Expansion :

Fer libre



6 - CALCULS

Les résultats sont exprimés directement en mg l⁻¹ de Fe.

C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x
H%	Humidité
Fh	Facteur d'humidité = (100 + H%)/100
P _e	Prise d'échantillon

$$\text{Fe \%} = ((C_e * x) - C_b) * ((100/1000)/P_e) * Fh * x$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = 0.1430 * Fh * x * ((C_e * x) - C_b)/P_e$$

FER FERREUX (Fe²⁺)

DANS LES ROCHES

1 - APPAREILS

- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dossimat Metrohm 655"
- Burette de 5 ou 10 ml
- Electrode combinée de platine

2 - REACTIFS

a. Solution d'acide sulfurique au 1/2

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 100 ml d'acide sulfurique concentré P.A., en agitant, dans 100 ml d'eau déminéralisée (verser l'acide sulfurique par petites quantités).

b. Solution de monovanadate d'ammonium à 10 g l⁻¹

- Dissoudre 10 g de monovanadate d'ammonium (ou métavanadate d'ammonium : NH₄VO₃) P.A. dans 110 ml de la solution d'acide sulfurique au 1/2 fraîchement préparée (solution chaude), puis diluer à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.
- Conserver la solution en flacon brun.

c. Mélange d'acides

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser lentement et en agitant 400 ml d'acide sulfurique concentré P.A. (H₂SO₄) dans 400 ml d'eau déminéralisée.
- Ajouter lentement 200 ml d'acide orthophosphorique concentré P.A. (H₃PO₄).
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Ajuster le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.

d. Solution d'acide chlorhydrique au 1/2

Sous une hotte, (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 250 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. dans 500 ml d'eau déminéralisée.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Compléter le volume à 500 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Homogénéiser.

e. Solution saturée d'acide orthoborique à 50 g l⁻¹

- Dissoudre 50 g d'acide orthoborique P.A. (H₃BO₃) avec de l'eau déminéralisée (chauffer aux environs de 50 °C si nécessaire).
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

f. Solution de sel de Mohr 0.05 N

Préparer le réactif juste avant l'emploi.

- Verser 19.65 g de sel de Mohr (ou ammonium fer II sulfate hexahydraté) (NH₄)₂ Fe (SO₄)₂ · 6 H₂O, dans une fiole jaugée de un litre et dissoudre avec 700 ml d'eau déminéralisée.
- Ajouter lentement 28 ml d'acide sulfurique concentré P.A.
- Homogénéiser et laisser refroidir à la température ambiante.
- Volumer à un litre et homogénéiser.
- Conserver cette solution à l'abri de la lumière.

Le titre de cette solution sera déterminé quotidiennement.

g. Solution de potassium dichromate 0.3 mol l⁻¹ ou 0.05 N

A partir d'une ampoule "Titrisol 0.6 mol l⁻¹",

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de deux litres.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à deux litres avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

h. Diphenylamine sulfonate de baryum à 0.25 % dans l'eau

- Dissoudre 250 mg de diphenylamine sulfonate de baryum (baryum diphenylaminesulfonate-4) dans 100 ml d'eau déminéralisée.
- Conserver en flacon en verre brun.

3 - EXTRACTION

- Peser environ 200 mg (à ± 0.1 mg) de roche broyée à 100 µm (préalablement séchée en dessiccateur pendant 24 heures).
- Introduire la prise d'échantillon dans un bécher en polyéthylène (ou en Téflon) de 100 ml.
- Verser, à l'aide d'une pipette de précision, 5 ml de solution de monovanadate d'ammonium (NH₄VO₃) à 10 g l⁻¹.
- Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique au 1/2 et mélanger.
- Ajouter ensuite 10 ml d'acide fluorhydrique P.A. et mélanger.
- Recouvrir d'un verre de montre en polyéthylène.
- Laisser en contact à froid sous une hotte pendant 36 heures (deux nuits).

4 - DOSAGE

- Ajouter 10 ml du mélange d'acides dans le bécher contenant l'échantillon et agiter pour homogénéiser.
- Transvaser la solution dans un bécher en polyéthylène (ou en Téflon) de 250 ml, contenant 150 ml de solution d'acide orthoborique à 50 g l⁻¹.
- Rincer plusieurs fois avec la solution d'acide orthoborique.
- Agiter avec un agitateur magnétique.
- Ajouter avec précision, à l'aide d'une burette graduée au 1/20^{ème}, 10 ml de solution de sel de Mohr 0.05 N.
- Ajouter 1 ml de la solution de diphenylamine sulfonate de baryum.
- Doser avec la solution de potassium dichromate 0.3 mol l⁻¹ (0.05 N) jusqu'à l'obtention d'une coloration violette de la solution analysée.
- Effectuer trois blancs par série.

NOTES :

Traiter chaque série d'échantillons y compris, les trois blancs avec les mêmes solutions de monovanadate d'ammonium et de sel de Mohr.

L'utilisation du titrimètre avec une électrode de platine combinée, permet un dosage plus précis.

5 - CALCULS

P_e	Prise d'échantillon en g
V_e	Volume de dichromate (0.05 N) nécessaire pour titrer un échantillon
V_b	Volume de dichromate (0.05 N) nécessaire pour titrer le blanc

$$\text{FeO \%} = (V_e - V_b) * 0.05 * 71.85 * 100 / (1000 * P_e)$$

$$\text{FeO \%} = 0.359 * (V_e - V_b) / P_e$$

