

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE OUTRE-MER

INSTITUT DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES AU CONGO

LABORATOIRE DE CHIMIE DES SOLS

QUELQUES MISES AU POINT SUR LE DOSAGE
DU FER TOTAL DANS LES SOLS

par J.L. THIAIS
Chef du Laboratoire

Manipulateur : L. DELCAMBRE

Novembre 1962

Il ne sera question ici que de la méthode destinée à doser uniquement le fer total (attaque chlorhydrique), et non du dosage de celui-ci extrait au cours d'autres opérations, triacide par exemple.

Nous serons toutefois amenés à comparer ces deux modes d'extraction.

==:==:==:==:==:==:==:==:==:==

BIBLIOGRAPHIE

- 1)- F. DUGAIN.- Les méthodes d'analyses utilisées au laboratoire de physico-chimie des sols de Hann-Dakar - ORSTOM.
- 2)- C. VANLANDE.- Méthodes d'analyses utilisées par la section de pédologie de la Direction de l'Hydraulique et de l'équipement rural. Travaux des sections pédologie et agrologie, bull.n° I 1955.
- 3)- S.P.I. - B.I.S.- Répertoire des modes opératoires d'analyses du sol en usage en Algérie.
- 4)- DEMOLON-LEROUX.- Guide pour l'étude expérimentale du sol.
- 5)- CHARLOT-BEZIER.- Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale.

La bibliographie disponible traite d'une part assez peu fréquemment de la question, et, d'autre part, les procédés employés lors des différentes phases de l'analyse sont quelquefois assez peu semblables.

Rappelons le processus de l'opération :

1)- Calcination éventuelle de l'échantillon, ayant pour but de détruire la matière organique.

2)- Attaque chlorhydrique, pour la mise en solution du fer.

3)- Réduction du fer ferrique en fer ferreux.

4)- Dosage.

Examinons rapidement comment pratique chacun des auteurs cités en bibliographie :

1)- CALCINATION

Biblio	(1)	non
	(2)	oui
	(3)	non
	(4)	oui

Bien que non mentionnée dans le procédé d'analyse, il est probable que la calcination est également effectuée chez (1) et (3) dans le cas d'échantillons organiques, le dosage risquant alors d'être faussé ou même impossible.

2)- ATTAQUE

N° biblio	Poids terre	HCl pur	H ₂ O	chauffage	temps
1	5 g	30 cc	0	?	2 h
2	1	20	0	B. sable	?
3	10	100	0	id.	1
4	1 à 10	30	15	?	30 mn

3)- REDUCTION

Biblio (I)	Ag
(2)	C12Sn
(3)	C12Sn
(4)	Zn (H)
(5)	C12Sn - Zn - H2S

4)- DOSAGE

Ils sont tous pratiqués par manganimétrie.

Avant d'adopter une méthode-type, et de s'assurer qu'elle est fidèle et exacte, nous serons donc amenés à étudier en particulier 3 facteurs :

- A)- Nécessité de la calcination
- B)- Influence du rapport terre/HCl
- C)- Influence du temps d'ébullition

et éventuellement un 4ème :

- D)- Choix du mode de réduction.

La suite des opérations nous conduira à tester également :

- E)- Valeur de l'attaque HCl.

Les méthodes de dosage, nombreuses, ont suffisamment été étudiées pour qu'il ne soit pas nécessaire de les tester.

Pour la réduction, nous choisirons le procédé le plus pratique, après avoir vérifié qu'il était efficace.

Pour le dosage, nous emploierons de préférence la méthode volumétrique au bichromate de potassium, qui est commode et précise, et qui présente en outre l'avantage d'être déjà utilisée pour le dosage du fer libre.

A)- INFLUENCE DE LA CALCINATION

L'essai consistait évidemment à pratiquer les mêmes analyses, effectuées dans des conditions identiques, sur le même échantillon, choisi dans un horizon de surface, la première fois sans calcination préalable, la seconde fois après calcination.

Résultats

N°	Mat. Org.	sans calc.	avec calc.	écart
YX I3I	1,2 %	6,7 %	6,6 %	- 0,1
I4I	1,3	4,8	5	+ 0,2
I6I	5	7,8	7,7	- 0,1
90	1,2	6,2	6,1	- 0,1
I	1,4	6,6	6,6	=
6I	3,8	1,4	1,5	+ 0,1
XX III	9,4	51,8		
II2	3,4	57,6		
DJK 4I	14,5	4,7		
20I	7	3,3		
2II	10,5	2,2		

Non dosables. La coloration due à la matière organique ne permet pas de juger de la réduction.

En dehors de cas extrêmes, (5 derniers échantillons), la présence de matière organique ne semble pas perturber la marche de l'analyse.

Cependant, il est bon de noter que la quantité de matière organique n'est pas seule à intervenir. Sa "qualité" peut également jouer un rôle déterminant. Nous avons déjà eu l'occasion de remarquer cette influence dans l'extraction des bases totales par l'acide nitrique. Certaines matières organiques sont particulièrement stables puisqu'encore présentes après une attaque à l'eau régale, et gênent ou empêchent le dosage du magnésium au jaune titane.

De même ici, l'échantillon YX I6I (5 % de M.O.) a pu être dosé normalement sans calcination, alors que le dosage de l'échantillon XX II2 (3,4 % de M.O.) n'a pas été possible.

Il sera donc prudent de toujours calciner les échantillons provenant d'horizons superficiels, ainsi que les alios humo-ferrugineux.

Ces essais ont été effectués dans les conditions décrites dans la méthode. (page 15)

B)- INFLUENCE DU RAPPORT TERRE/ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Ces essais ont été effectués dans les conditions standard de la méthode, sur des prises de 2 g., poids qui est en général le plus approprié. Dans un premier essai, nous avons fait varier la quantité de HCl de 10 à 75 cc. Dans les suivants, de 30 à 100 cc.

N°	HCl pur d = 1,19	Fe2O3 %
YX I44	10 cc	11,2
	20	11,2
	30	11,3
	40	11,3
	50	11,3
	75	11,4
YX 83	30	5,3
	50	5,4
	100	5,3
YX I44	30	11,3
	50	11,3
	100	11,4
YX I35	30	21,5
	50	21,4
	100	21,4

YX C3	30 cc	57,8 %
	50	57,4
	100	57,8
XX 24G	30	41,2
	50	41,4
	100	40,8

Ces résultats nous permettent de constater qu'une quantité de 50 cc est suffisante, même dans le cas de fortes teneurs en fer. C'est celle que nous adopterons.

De plus, d'une part, elle est également suffisante pour opérer la réduction au chlorure stanneux en milieu nettement acide, et il ne sera nécessaire d'en rajouter que si l'on prélève une partie aliquote. D'autre part, elle n'est pas trop forte pour opérer la réduction sur argent en milieu normal, la dilution étant nettement possible.

C)- INFLUENCE DU TEMPS D'EBULLITION

Ces essais ont également été effectués dans les conditions standard, la quantité d'acide chlorhydrique étant de 50 cc. Ils ont également porté sur des solutions synthétiques, pour vérifier si un chauffage prolongé n'entraînait pas une perte de fer.

Les résultats obtenus sur ces dernières sont peu significatifs, la perte enregistrée étant minime, (en moyenne 0,5 %) et par conséquent de l'ordre de l'erreur possible, ils nous serviront néanmoins dans le test sur l'exactitude de la méthode.

Nº	45 mm	I h	I h 30	2 h
YX I44	10,8 %		11,2 %	11,4 %
I62	11		11,3	11,3
I63	10,7		11,2	11,3
I		5,4 %	5,5	5,5
2		11,4	11,4	11,5
3		19,1	19,3	19,1
4		51,8	52,6	52,4
5		37,4	37,8	37,4

Il ressort de ces résultats :

- Qu'une ébullition de 45 mm paraît nettement insuffisante.
- Que les chiffres maxima sont atteints lors d'une ébullition de I h 30.
- Qu'une ébullition plus prolongée n'accroît pas les résultats mais aurait plutôt tendance à les diminuer. (Légère perte possible de chlorure ferrique)

Nous adopterons un temps d'ébullition de I h 30.

D)- CHOIX DU MODE DE REDUCTION

Parmi tous les réducteurs pouvant être utilisés, 2 apparaissent nettement plus pratiques que les autres : l'argent, et le chlorure stanneux.

Les mêmes solutions, traitées conjointement à l'aide de ces deux réactifs, ont donné des résultats absolument comparables. Une partie de ceux-ci est consignée page 11.

La préparation et le mode opératoire relatifs à chaque traitement seront décrits en détail dans l'exposé de la méthode (pages 16 à 18).

Avantages et inconvénients de chaque méthode.- L'emploi de l'argent procure l'avantage de ne pas avoir de réactifs à préparer ni à ajouter. Egalement la certitude de ne pas se trouver en présence d'un excès de réducteur.

Pour éviter une usure rapide de la colonne et assurer une réduction totale, il est bon d'opérer sur des solutions peu concentrées. Cette remarque est d'ailleurs également valable pour le chlorure stanneux.

D'autre part, il faut opérer en milieu chlorhydrique N/I, milieu pour lequel le pouvoir réducteur est maximum, par suite de l'insolubilité de AgCl . Dans ce cas, le potentiel du système est de 0,20 v, soit peu différent de celui au chlorure stanneux (0,16 v).

Les solutions traitées ainsi ont tendance à donner au dosage un virage légèrement moins net que celles traitées à Cl_2Sn .

L'emploi du chlorure stanneux est un peu plus délicat, ne serait-ce que dans l'appréciation de la décoloration. Il nécessite la préparation de deux réactifs dont l'un (Cl_2Sn) se conserve mal.

A condition d'opérer en milieu chlorhydrique fort, l'opération est très nette et ne souffre malgré tout pas de difficulté. Les solutions obtenues donnent au dosage un virage très net, à la goutte.

Ce mode de réduction, joint au dosage au bichromate, permet d'opérer dans des conditions analogues à celles du dosage du fer libre, ce qui peut constituer un avantage.

Il en ressort que nous ne saurions conseiller une méthode plutôt qu'une autre, les deux étant bien au point et donnant des résultats identiques. Disons seulement que l'emploi de la colonne à Ag est plus élégant et légèrement plus rapide, si toutefois cette colonne a été convenablement remplie.

ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE (FIDELITE)

Ces essais ont été conduits de deux façons différentes :

- Dosage du même échantillon effectué 12 fois de suite, dans une même série.
- Dosage de plusieurs échantillons en double ou en triple, les doubles n'étant pas inclus dans une même série.

Dans le premier cas, les résultats n'ont pas été choisis au hasard, puisque les analyses ont été conduites en même temps, dans des conditions tout-à-fait semblables. Les résultats ont alors des chances d'être voisins, les causes d'erreur jouant de la même façon.

C'est ainsi qu'un calcul statistique, effectué sur ces essais nous donne les chiffres suivants :

$$\text{écart-type} = 0,03373$$

Dans le cas présent de 12 échantillons, l'erreur possible, sur un échantillon isolé est de :

$$= \pm 2,3 \times 0,03373$$

$$= \pm 0,08$$

pour une probabilité de 95 %.

Le coefficient de variation de la méthode est de :

$$\text{CV \%} = 0,39$$

Il est évident que nous nous trouvons ici dans un cas extrêmement favorable. Les résultats fournis par la deuxième série d'essais nous donneront des écarts acceptables, mais nettement plus élevés.

Ci-joint tableau des résultats.

Nous obtenons ici une valeur qui, si elle ne présente pas un caractère statistique se trouve être beaucoup plus proche de la réalité :

$$\text{écart moyen} : \pm 0,55 \%$$

A ces doubles effectués systématiquement s'ajoutent ceux provenant des autres vérifications, et obtenus avec des méthodes très voisines (influence de la calcination, de la quantité d'acide, du temps d'ébullition). Leurs résultats sont toujours concordants.

Nous en concluons que la méthode est fidèle.

II

N°	I	2	3	écart
YX I	6,6	6,6		0
6I	1,4	1,5		6,6 %
XX 24G	36,2	36,2		0
33G	29,4	29,4		0
44G	39,2	39,4		0,5
53G	45,4	45,4		0
I54G	57,4	57,4		0
I56G	49,4	49,6		0,4
YX I44	11,2	11,2		0
I62	11,8	11,4		3,4
I63	10,7	10,7		0
2	6,9	6,9	6,9	0
4I	12	12,1	12,1	0,8
44	22,6	22,6	22,6	0
62	1,7	1,8	1,7	2,8
64	6	6,1	6	1,7
66	1,7	1,7	1,6	2,8

ETUDE DE L'EXACTITUDE

Il peut exister, dans toute analyse une erreur systématique n'empêchant pas les résultats d'être reproductibles. Pour vérifier l'exactitude de la méthode, il est donc nécessaire de la tester à l'aide de solutions synthétiques de titre exactement connu, ce que nous avons fait à l'aide de sulfate ferrique et de sel de Mohr, produits Prolabo P.A.

Fe introduit	Fe trouvé	écart
80	79,1 mg	1,1 %
160	159	0,6
160	159,2	0,5
160	160	0
160	159,2	0,5
160	159,2	0,5
400	394	1,5
400	400	0

Si M = valeur moyenne réelle

et μ = valeur moyenne trouvée,

la différence $M - \mu$ caractérise l'exactitude de la méthode.

$$M = 210$$

$$\mu = 208,71$$

la précision étant de $\pm 0,55\%$, nous devrions avoir :

$$208,84 \leq \mu \leq 211,16$$

Bien que l'écart soit très faible, la méthode n'est donc pas rigoureusement exacte. Nous verrons, dans l'étude de la valeur de l'attaque, que cet écart est malgré tout bien négligeable.

N°	HC1	I triac.	triac. compl.	Bondy	écart %		
					HC1	Tri I	Tri 2
YY I2	9,6		II	II,3	17,7		2,6
I3	12,7			14,8	16,5		
I4	15			16,9	13,4		
I5	9,5		II,I	II,5	21		3,6
I6	8,6	9,7		10,7	24	9,5	
I7	9,8	10,5		11,4	26,5	8,8	
22	9,9		II,9	12,1	22		1,6
23	14			16,2	16		
24	9,3	10,4		11,7	26	12,5	
33	5,8			6,5	12		
34	5,8			6,3	10,5		
35	7		8,3	8,5	21		2,3
36	9,5		10,7	10,8	14		0,9
41	10	10,7		11,1	11	3,5	
42	10,9			12,3	13		
43	9	9,1		9,9	10	9,5	

METHODE DE DOSAGE DU FER TOTAL
DANS LES SOLS

par extraction chlorhydrique

-:-:-:-:-

I)- Nous ne reviendrons pas sur le principe de la méthode, qui a déjà été exposé.

II)- APPAREILLAGE UTILISE

a)- Pour l'attaque

Bain de sable avec thermostat
 matras pyrex de 150 ou 200 cc
 billes de verre
 entonnoir tige longue \varnothing 25 à 35 mm ou bouchons coniques
 en porcelaine
 entonnoirs 55 mm et filtres blancs durcis
 erlenmeyers de 500 ou de 750 cc

b) Pour la réduction

brûleur électrique ou à gaz

Avec Ag ?

colonne pyrex aux dimensions de l'ordre de \varnothing 2 cm, hauteur 30 cm
 de préférence à robinet

Avec Cl₂Sn :

burette de Mohr 25 ou 50 cc
 agitateur magnétique

c)- Pour le dosage

matériel classique : burette, agitateur, etc.

III)- REACTIFS UTILISES

Acide chlorhydrique pur d = 1,19

[Nitrate d'argent P.A., acide nitrique pur, lame de cuivre, acide
 sulfurique 5 %, ammoniacque au 1/5.

ou

[solution stanneuse : 5 g Cl₂Sn
 5 cc HCl pur
 chauffer et compléter à 100 cc
 solution aqueuse de chlorure mercurique à 5 %

acide orthophosphorique pur
 acide sulfurique 6 N (au 1/6)
 diphenylamine-sulfonate à 0,2 - 0,5 % dans l'eau
 solution titrée de bichromate de potassium N/10 (ou éventuellement N/5 ou N/20)

IV)-- MODE OPERATOIRE

- Peser un poids connu de terre broyée au tamis 100. Dans la plupart des cas, 2 g conviennent parfaitement.

- S'il y a lieu (certains horizons de surface ou alios), calciner dans une capsule porcelaine au four à 550-600°. Le creuset en alundum est à éviter, sa surface rugueuse ne permettant pas un rinçage parfait, d'où risque de pertes.

- faire passer dans un matras pyrex de 200 cc.

- ajouter quelques billes de verre pour régulariser l'ébullition, et quelques cc d'eau pour humecter la terre.

- Introduire 50 cc d'acide chlorhydrique pur et porter à ébullition douce au bain de sable. Maintenir cette ébullition pendant 1h.30, en agitant de temps à autre. Le matras sera coiffé d'un petit entonnoir ou d'un bouchon conique en porcelaine.

- Retirer du feu. Rincer l'entonnoir et le col du matras avec 40 à 50 cc d'eau.

- filtrer sur filtres blancs durcis, avec entonnoirs pyrex 60° tige longue, Ø 55 mm.

- rincer le matras, puis le filtre avec de l'eau très chaude, à la pissette, jusqu'à disparition de toute trace jaune.

- Réduction à l'aide du chlorure stanneux. (X)

- Chauffer la solution obtenue précédemment au voisinage de l'ébullition. En cas de dilution et d'opération sur une partie aliquote, ajouter 25 cc d'acide chlorhydrique pur.

- ajouter goutte à goutte le chlorure stanneux (à la burette) jusqu'à disparition du complexe ferrichlorhydrique jaune. Ajouter une goutte en excès.

- Refroidir sous un courant d'eau.

- Ajouter en une seule fois 10 cc de chlorure mercurique. Attendre 2 minutes. Le précipité de Cl_2Hg_2 doit être faible.

- Dosage.

- Ajouter 20 cc de SO_4H_2 6 N
- 10 cc de PO_4H_3 pur
- 4 à 6 gouttes d'indicateur

- Faire couler le bichromate titré en agitant. Il apparaît une coloration verte due aux ions Cr^{+++} . Aller lentement à la fin, (quand la coloration verte devient plus persistante), jusqu'à apparition de la teinte violette. Le virage, avec $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10, est sensible à la goutte. Un excès de bichromate détruit l'indicateur.

- Réduction à l'aide de l'argent. (Méthode décrite par F. DUGAIN (1), légèrement modifiée).

- Préparation de l'argent.

Dans un bûcher de 600 cc, dissoudre 80 g de nitrate d'argent dans 400 cc d'eau. Ajouter 5 gouttes d'acide nitrique. Dans cette solution tremper une lame de cuivre dont la largeur est un peu inférieure au diamètre du bûcher et agiter lentement (agitateur magnétique). L'argent se dépose en formant des granules. Frotter la lame de temps en temps avec un agitateur pour en détacher l'argent. Lorsque l'argent ne précipite plus, décanter, rincer par décantation avec SO_4H_2 5 % jusqu'à obtention d'un liquide incolore, et faire passer dans la colonne.

Pour cela, mettre au fond de la colonne un léger tampon de coton, et effectuer le remplissage en milieux aqueux afin de le rendre homogène. La hauteur du réducteur dans la colonne doit être d'environ 10 cm.

Au fur et à mesure des dosages, l'argent noircit (formation de Cl_2Ag) en commençant par le haut. Lorsque plus de la moitié est oxydée, régénérer simplement par l'ammoniaque au 1/5.

- Réduction.

Cette réduction doit être opérée en milieu chlorhydrique environ normal, où elle est maximum en raison de l'insolubilité de Cl_2Ag . Il sera facile d'évaluer la quantité de HCl restant après l'attaque, quantité que l'on diluera 12 fois (L'acide pur étant 12 N).

Faire chauffer la solution obtenue après l'attaque, convenablement diluée vers 60-70°, et la passer sur la colonne.

Rincer la colonne par 2 fois 100 cc de solution sulfurique à 5 %.

Doser rapidement par la méthode exposée précédemment.

Débit normal de la colonne : 100 cc en 2 à 3 mn.

V)- CALCULS.

Si l'attaque a été effectuée sur 2 g, et si on a coulé n -cc de bichromate N/10,

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = n \times 0,4$$

Destinataires : MM. - Directeur Général ORSTOM
- Directeur IRSC
- Chef de la Division II
- AUBERT, Chef du Service des sols
- Service pédologique IRSC
- Directeur IFAT
- IRSC D.20
- THIAIS
- Centres ORSTOM- POINTE-NOIRE
 LIBREVILLE
 YAOUNDE
 BANGUI
 FORT-LAMY