

C. PAYCHENG

**METHODES D'ANALYSES
UTILISÉES
AU LABORATOIRE COMMUN
DE DAKAR**

AOÛT 1980

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE DE DAKAR - HANN



OFFICE DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE MER
CENTRE DE DAKAR
B.P. 1386

METHODES D'ANALYSES UTILISEES
AU LABORATOIRE COMMUN DE DAKAR

C. PAYCHENG
Août 1980

A V A N T P R O P O S

La dernière rédaction des Méthodes d'Analyses utilisées au Laboratoire de Dakar a été faite par F. DUGAIN en 1961. Depuis, plusieurs chimistes se sont succédés, l'équipement s'est modernisé et beaucoup de méthodes ont changé. Ce nouveau recueil fait le point de la situation actuelle ; les méthodes d'un laboratoire ne sont pas figées, leur évolution est nécessaire et leur amélioration toujours possible.

Notre laboratoire est un laboratoire de routine effectuant environ 50.000 déterminations par an essentiellement sur des sols et des eaux. Une douzaine de laborantins, la plupart autodidactes, assure ce travail. Les méthodes sont adaptées à cette situation et le lecteur se gardera de les considérer comme des méthodes de référence ; on a parfois sacrifié la rigueur et la précision à la rapidité et à la simplicité.

Ce recueil est avant tout un outil pour le laboratoire, c'est pourquoi on s'est étendu sur le fonctionnement des appareils et que des détails sans intérêt général sont donnés. Ce recueil renseignera cependant les personnes qui nous confient des échantillons sur la façon dont leurs analyses sont menées et facilitera le travail des stagiaires.

Dakar, Août 1980.

TABLE DES MATIERES

I - Préparation des échantillons de sol	1
II - Humidité à 105°	2
III - Analyse mécanique des sols	3
IV - Granulométrie des sables	7
V - Courbes d'humidité pF des sols	9
VI - Perméabilité	11
VII - Indice d'instabilité Structurale	12
VIII - Densité réelle	13
IX - Porosité des mottes (densité apparente)	14
X - Densité apparente des mottes	15
XI - Mesure du pH des sols dans l'eau et dans KCl N	16
XII - Utilisation du pH mètre Tacussel TS 4/N	17
XIII - Dosage de l'azote organique et ammoniacal	18
XIV - Dosage du carbone total par voie sèche-Carmhograph 12	19
XV - Dosage des carbonates au Carmhograph 12	23
XVI - Matières humiques	24
XVII - Dosage du soufre total par voie sèche Sulmhograph 12	27
XVIII - Composés soufrés - Pyrite - Gypse - Jarosite	31
XIX - Bases échangeables	34
XX - Capacité d'échange (Valeur T)	35
XXI - Fer total	37
XXII - Fer libre. Méthode Endredy	38
XXIII - Phosphore total	39
XXIV - Phosphore assimilable. Méthode Olsen modifiée	40
XXV - Analyse triacide	41
XXVI - Extraits aqueux des sols salés	45
XXVII - Préparation et dosage des eaux	47
XXVIII - Mesure de la conductivité - Conductivimètre Philips	48

XXIX - Mesure du pH des eaux - Carbonates et Bicarbonates	50
XXX - Dosage des sulfates par gravimétrie	51
XXXI - Dosage des sulfates par néphélocimétrie	53
XXXII - Mode d'emploi succinct du spectrophotomètre Jean et Constant	55
XXXIII - Dosage des chlorures par coulométrie-Chloro Counter	56
XXXIV - Dosage des eaux (suite et fin)	
XXXV - Dosage des végétaux	59
XXXVI - L'autoanalyseur Technicon	61
XXXVII - Dosage de l'Aluminium par l'Eriochrome Cyanine	64
XXXVIII - Dosage de l'Aluminium par le violet de Pyrocatechol	66
XXXIX - Dosage de l'azote par le bleu d'indophénol	67
XL - Dosage des chlorures par le thiocyanate mercurique	69
XLI - Dosage du Fer par l'orthophénanthroline	71
XLII - Dosage des nitrates et des nitrites dans les eaux	73
XLIII - Dosage du phosphore total	75
XLIV - Dosage du phosphore assimilable des sols	77
XLV - Dosage de la Silice	78
XLVI - Dosage du Titane	80
XLVII - Spectrophotométries d'Emission de Flamme et d'Absorption Atomique IL 151	81
XLVIII - Dosage par Absorption Atomique et par Emission de flamme	85
IL - Calculatrice HP 97	90
L - Post Scriptum	96
LI - Quelques adresses	99
LII - Index	101

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOLS

1) SECHAGE - Les échantillons amenés en sac au magasin sont stockés en attendant que la demande d'analyses soit faite. La totalité des échantillons à analyser est mise à sécher sur des plateaux de bois placés sur un portoir à l'abri. Les mottes sont brisées à la main pour faciliter le séchage. Il est parfois nécessaire de terminer le séchage soit au soleil soit en pièce climatisée pour éviter la reprise d'humidité des sols salés.

2) TAMISAGE - Environ 800 g de terre, représentatifs de la totalité de l'échantillon, sont pesés (ou la totalité de l'échantillon s'il est de quantité moindre ; penser alors à garder des mottes si la porosité est demandée). Le reste est remis dans son sac d'origine. Les 800 g de terre sont introduits dans les paniers d'un tamiseur automatique à trous ronds de 2 mm). Le tamisage automatique n'étant pas toujours complet, on doit parfois le terminer en écrasant manuellement les dernières mottes. L'éventuel refus (particules > 2 mm) est pesé et mis dans un sachet. Le pourcentage de refus est calculé et sa qualité (gravillons, débris organiques, coquilles, etc...) indiquée. La terre fine obtenue est conservée dans une boîte de carton sur lequel les références de l'échantillon sont portées.

3) BROYAGE - Une fraction représentative de la terre fine (environ 10 g) est prélevée pour broyage à 200 μ . Le broyage se fait dans un mortier de porcelaine et passage au tamis de 200 μ . La totalité de la fraction doit être broyée et passée. La terre est mise dans un tube.

Remarques : Les prises de terre fine destinées au broyage seront soigneusement échantillonnées ainsi que la terre broyée obtenue.

- Le broyage des sols salés se fera plus aisément en pièce climatisée.
- Veiller à la propreté du matériel (tamis, mortier, etc...)
- La feuille de "préparation des échantillons" est établie au laboratoire après réception de la demande d'analyses. Le numérotage des sacs est vérifié et toutes dispositions prises pour éviter les erreurs.
- Le préparateur informe le laboratoire de la fin du travail et rend la feuille "préparation des échantillons" complétée.
Les échantillons sont amenés au laboratoire quand leurs analyses peuvent commencer.
- Après analyse, les échantillons sont, soit rendus au demandeur, soit détruits dans un délai de 3 mois si le demandeur ne s'y oppose pas. Les échantillons de pédologie sont déposés dans la réserve de cette section avec les échantillons non préparés restant.

II - HUMIDITE A 105°

La détermination de l'humidité à 105° est essentiellement destinée à compléter le bilan lors de l'analyse mécanique des sols.

1 - MANIPULATION - Peser au trébuchet les boîtes à tare et leurs couvercles préalablement séchés à 105° et refroidis en dessiccateur, soit P1 grammes.

Y introduire 20,0 g de terre fine, pesés au trébuchet

Sécher à l'étuve réglée à 105° au moins une nuit.

Refroidir en dessiccateur.

Peser au tribuchet - Soit P2 grammes.

2 - CALCUL - L'humidité est en général exprimée en % de la terre séchée à l'air, en particulier lorsqu'elle complète l'analyse mécanique.

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{P1 + 20 - P2}{20} \times 100$$

3 - REMARQUE - Si on désire exprimer l'humidité en % de la terre séchée à 105°, le calcul devient :

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{P1 + 20 - P2}{P2 - P1} \times 100$$

III - ANALYSE MECANIQUE DES SOLS

1) PRINCIPLE - L'analyse mécanique permet de classer les éléments du sol par catégories de grosseur après destruction de la matière organique et des agrégats. On distingue :

- . Les sables grossiers de 2 mm à 200 microns
- . Les sables fins de 200 microns à 50 microns
- . Les limons grossiers de 50 microns à 20 microns
- . Les limons fins de 20 microns à 2 microns
- . Les argiles : éléments inférieurs à 2 microns

On opère par sédimentation et tamisage.

Des techniques particulières sont utilisées pour les sols salés et les sols calcaires.

2) PÉSEEE - Peser au trébuchet, dans des béciers de 600 ml, 20 g de terre fine bien homogénéisée. La mouiller d'un jet de pissette d'eau déminéralisée et ajouter 50 ml d'eau oxygénée environ 30 volumes (300 ml d'eau oxygénée technique à 110 volumes pour 1 litre).

3) ATTAQUE - L'attaque de la matière organique par l'eau oxygénée se fait d'abord à froid durant une nuit, puis par chauffage sur plaque douce. Rajouter de l'eau oxygénée si toute la matière organique n'est pas détruite. Terminer en portant à ébullition pour éliminer l'excès d'eau oxygénée. Laisser refroidir et transvaser en allonge.

4) DISPERSION - La veille du prélèvement, ajouter 25 ml d'une solution de pyrophosphate de sodium à 52 g/l et de l'eau déminéralisée jusqu'à environ 400 ml. Agiter 2 heures sur l'agitateur rotatif à 35 retournements par minute.

5) PRELEVEMENT DES ARGILES ET DES LIMONS - Compléter l'allonge à 1 litre en rinçant les parois. L'agiter par retournements afin de remettre le sol totalement en suspension. Poser l'allonge sur la pailleasse, la déboucher et attendre le temps nécessaire au prélèvement des argiles + limons. Ce temps t, fonction de la température ambiante, est donné dans le tableau ci-dessous. C'est la température moyenne relevée pendant la durée de la sédimentation qui est retenue pour les argiles.

Température C°	Temps de chute pour 10 cm			
	Argile + limon ≤ 20		Argile ≤ 2	
18	5 minutes	03 sec	8 heures	24 mm
19	4 "	55 "	8 "	12 "
20	4 "	48 "	8 "	00 "
21	4 "	41 "	7 "	48 "
22	4 "	34 "	7 "	37 "
23	4 "	28 "	7 "	26 "
24	4 "	22 "	7 "	16 "
25	4 "	15 "	7 "	06 "
26	4 "	10 "	6 "	56 "
27	4 "	04 "	6 "	47 "
28	3 "	59 "	6 "	38 "
29	3 "	54 "	6 "	29 "
30	3 "	48 "	6 "	21 "

Placer la pipette de Robinson à l'aplomb de l'allonge. La faire descendre à l'aide de la crémaillère jusqu'à ce que la pointe affleure la surface de la suspension. Lire sur l'index la position de la pipette. Quinze secondes environ avant le temps t, la descendre exactement de 10 cm supplémentaires en suivant la flèche de l'index. Commencer à aspirer 5 secondes avant le temps t. L'aspiration doit être régulière et durer 10 secondes. La pipette de Robinson a un volume de 20 ml et son robinet à 3 voies permet aisément son remplissage exact puis son écoulement dans une boîte à tare préalablement séchée et tarée avec précision (1/10 mg).

Lors d'un travail en série, on s'organise pour agiter et prélever une allonge toutes les deux minutes.

Le prélèvement des argiles se fait de la même façon au bout du temps indiqué, sans agiter l'allonge après le prélèvement des argiles + limons.

Faire un blanc qui permettra de tenir compte du dispersant introduit (pyrophosphate de sodium).

Les prélèvements sont mis à sécher à l'étuve à 105°, au moins une nuit, puis pesés à la balance de précision (1/10 mg).

6) PRELEVEMENT DES SABLES - Le lendemain le surnageant clair est siphonné. On effectue ensuite une série de lavages et de siphonnages à 20 cm de profondeur pour éliminer les argiles et limons fins. Le siphonnage se fait au bout d'un temps double du temps indiqué pour 10 cm dans la colonne argile+limon du tableau précédent. Le lavage des sables pourra être facilité par addition à l'eau de lavage d'un peu de dispersant. Mais les derniers lavages se feront à l'eau pure. Lorsque les sables sont propres (eau de lavage claire), les transvaser par décantations successives dans une petite capsule de porcelaine et les sécher à l'étuve à 105°.

7) TAMISAGE - Peser dans une boîte tarée la totalité des sables. Les fractionner sur des tamis de 200 et 50 microns. On pèse la fraction supérieure à 200 microns (sables grossiers) et celle comprise entre 200 et 50 microns (sables fins) (Pesée au 1/10 mg).

8) CALCULS - Si, en grammes,

- ao : poids de la boîte à tare des argiles
- a1 : " de l'argile et de sa boîte à tare
- bo : poids de la boîte à tare de l'argile + limon fin
- b1 : " des argiles + limon fin et de sa boîte à tare
- co : poids de la boîte tarée servant aux pesées de sables
- ci : " des sables totaux et de la boîte
- di : poids des sables grossiers et de la boîte
- li : poids des sables fins et de la boîte
- f : poids du blanc (pyrophosphate de sodium).

La prise d'essai étant de 20 g.

$$\text{Argiles \%} = \frac{(a_1 - a_0 - f) \times 1\,000 \times 100}{20 \times 20} = (a_1 - a_0 - f) \times 250$$

$$\begin{aligned} \text{Limon fins \%} &= \left[(b_1 - b_0 - f) - (a_1 - a_0 - f) \right] \frac{1\,000 \times 100}{20 \times 20} \\ &= \left[(b_1 - b_0) - (a_1 - a_0) \right] \times 250 \end{aligned}$$

$$\text{Sables totaux \%} = 5 (c_1 - c_0)$$

$$\text{Sables grossiers \%} = 5 (d_1 - d_0)$$

$$\text{Sables fins \%} = 5 (e_1 - e_0)$$

$$\text{Limon grossiers \%} = \% \text{ sables totaux} - \% \text{ sables grossiers} - \% \text{ sables fins}$$

9) BILAN - La somme de ces cinq fractions, augmentée du % d'humidité et du % de matière organique doit être de 100 % . On accepte l'analyse si cette somme est comprise entre 96 % et 102 % .

10) SOLS SALES - Attaquer la matière organique comme d'habitude mais dans un bécher de 800 ml. Après refroidissement, éliminer le surnageant clair. Ajouter environ 500 ml d'eau. Agiter, laisser décanter, siphonner. Rajouter de l'eau + 5 à 10 ml de sulfate d'aluminium à 10 % (dissolution à chaud) pour faciliter la décantation. Siphonner. Poursuivre ces lavages jusqu'à élimination des chlorures (tester par quelques gouttes de nitraté d'argent 1 % dans les eaux siphonnées). Terminer par des lavages à l'eau pure pour éliminer le sulfate d'aluminium ; deux lavages sont généralement suffisants pour que le sol se remette bien en suspension. Poursuivre normalement la manipulation (paragraphe 4).

Le % des sels devrait intervenir dans le bilan. Il n'est pas toujours connu. Certains demandeurs désirent que la somme des 5 fractions granulométriques soit ramenée par le calcul à 100 % .

11) SOLS CALCAIRES - Si l'on désire connaître la granulométrie des carbonates, il faut opérer le plus rapidement possible et supprimer les temps morts pour éviter leur dissolution. La manipulation est identique au cas général à l'exception de la dispersion qui est faite avec 25 ml d'hexamétaphosphate de sodium à 52 g/l et d'une agitation de seulement 30 minutes. Les prélèvements d'argiles et de limons suivent immédiatement l'agitation.

Mais on peut détruire les carbonates si on ne s'intéresse pas à leur granulométrie (ou s'ils empêchent une bonne dispersion). On introduit 20 g de sol dans un bécher de 800 ml + acide chlorhydrique dilué 1/2 jusqu'à fin d'effervescence, + 100 ml d'acide chlorhydrique dilué 10 fois. Laisser digérer sur plaque douce 24 heures. Refroidir et siphonner le surnageant. rincer à l'eau déminéralisée, décanter, siphonner, etc... jusqu'à dispersion des argiles. Détruire la matière organique par l'eau oxygénée comme indiqué ci-dessus. Disperser en allonge par addition de 25 ml d'hexamétaphosphate de sodium à 52 g/l. Agiter 1 heure environ. Continuer comme dans le cas général. Le bilan devra tenir compte des calcaires détruits.

12) REMARQUES - La sédimentation obéit à la loi de Stokes qui donne la vitesse de chute des particules en fonction de leur diamètre. Il faut tenir compte de la viscosité du milieu, de la température etc... Dans le cas présent on a, à 26°C,

$$v = 10^{-4} D^2$$

v = vitesse de chute en cm/sec

D = diamètre en microns.

- Le volume d'eau oxygénée est fonction de la quantité de matière organique à détruire. On peut donc réduire le volume indiqué pour des sols peu organiques.

- Introduire l'eau oxygénée par petites fractions dans le cas de sols très organiques pour éviter une effervescence trop grande et des débordements.

- Le volume de la pipette de Robinson doit être contrôlé par pesée et le calcul modifié en conséquence.

- Le laboratoire sera climatisé en saison chaude pour éviter des variations de température trop grandes lors de la sédimentation des argiles.

- Le siphonnage des sables doit être fait avec soin. La vitesse d'aspiration ne sera pas trop grande, les temps et profondeurs scrupuleusement respectés.

- Les lavages sont faits à l'eau ordinaire. L'eau déminéralisée étant utilisée pour le dernier.

- Compte tenu des temps morts lors des attaques, agitations, décantations etc... l'opérateur s'organisera pour mener simultanément plusieurs séries d'échantillons.

- L'agitation lors de la dispersion des sols salés est réduite à 1 h 30.

- Les calculs ont été programmés sur la calculatrice H. P. Voir le chapitre correspondant.

IV - GRANULOMETRIE DES SABLES

1) PRINCIPE - Après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée et déferrisation par l'acide chlorhydrique, le sol est lavé sur un tamis de 50 microns. Les sables sont tamisés sur une colonne de 17 tamis et donnés au demandeur pour un éventuel examen morphoscopique.

2) PESEE - ATTAQUE - Echantillonner 100 g de terre fine et les attaquer dans un bécher de 800 ml par 100 ml d'eau oxygénée environ 30 volumes (dilution au tiers de l'eau oxygénée technique à 110 volumes). Laisser une nuit à froid puis poursuivre l'attaque à chaud sur plaque chauffante modérée. Rajouter si nécessaire de l'eau oxygénée jusqu'à destruction complète de la matière organique. Puis porter à ébullition pour éliminer l'excès d'eau oxygénée.

3) DISPERSION - 1er LAVAGE - Transvaser dans une allonge de 1 litre et ajouter 25 ml de pyrophosphate de sodium à 52 g/l. Amener le volume à 500 ml avec de l'eau déminéralisée et agiter 2 heures sur l'agitateur rotatif (35 retournements par minute). Verser le contenu de l'allonge sur un tamis de 50 microns à bords hauts et laver sous courant d'eau.

4) DEFERRISATION - 2ème LAVAGE - Recueillir les sables ainsi lavés dans un bécher de 250 ml. Ajouter 50 à 100 ml d'acide chlorhydrique dilué 1/2 (environ 6 N). Couvrir d'un verre de montre et attaquer au voisinage de l'ébullition pendant deux heures.

Laisser refroidir et décantier. Siphonner le surnageant, rincer l'échantillon à l'eau distillée, siphonner etc... jusqu'à élimination de l'acide chlorhydrique. Passer seulement alors sur le tamis de 50 microns et laver sous courant d'eau comme ci-dessus. Récupérer les sables dans le bécher et sécher à l'étuve à 105°. Peser les sables totaux.

5) TAMISAGE - Réaliser deux colonnes de tamis :

I	II
2,000 mm	0,315 mm
1,600 "	0,250 "
1,250 "	0,200 "
1,000 "	0,160 "
0,800 "	0,125 "
0,630 "	0,100 "
0,500 "	0,080 "
0,400 "	0,063 "
	0,050 "

Passer les sables sur la colonne I et ce qui est recueilli dans le fond de tamis sur la colonne II. Tamiser 10 minutes sur l'analysette Fritsh, le bouton vibration en position 30. Recueillir chaque fraction et les peser à 0,01 g près.

6) CALCULS - Vérifier si la somme des pesées de chaque fraction est égale au poids des sables totaux. Calculer le pourcentage de ces fractions et leur poids cumulé. Ces calculs ont été programmés sur la calculatrice H.P. (voir chapitre correspondant).

7) REMARQUE - Les nombreux temps morts de cette analyse exigent une stricte organisation du travail pour mener simultanément plusieurs séries d'échantillons.

V - COURBES D'HUMIDITE - pF DES SOLS

1) PRINCIPLE - Le sol, préalablement saturé en eau, est soumis à une pression d'air. L'eau, dont la force de rétention par le sol est inférieure à cette pression, est chassée. On mesure le pourcentage d'humidité restante par rapport au sol séché à 105°.

2) APPAREILLAGE - La pression appliquée variant de 16 000 g à quelques grammes, on l'exprime plus aisément par son logarithme.

pF 4,2	correspond à une pression de	16 000 g
pF 3,0	"	de 1 000 g ou 73,6 cm de mercure
pF 2,5	"	de 316 g ou 23,2 cm de mercure
pF 2,2	"	de 158 g ou 11,6 cm de mercure
pF 1,9	"	de 80 g ou 5,9 cm de mercure

On utilise pour les pF inférieurs ou égaux à 3,0 l'extracteur n°1 200 de Soil Moisture à plaque de porcelaine, un manomètre à mercure et l'air comprimé d'un compresseur. L'humidité d'un sol qui a été soumis à ces pressions est comparable à celle d'un sol après ressuyage ; on l'appelle humidité équivalente

Pour les pF supérieurs, on utilise l'extracteur n° 1 500 de Soil Moisture à plaque de porcelaine, un manomètre métallique et de l'air comprimé en bouteille. Une pression de 16 kg est comparable à la force de succion des racines des plantes ; on appelle ce pF, point de flétrissement.

3) PREPARATION - Mettre à tremper dans un bac contenant de l'eau, la plaque de porcelaine correspondant à l'extracteur utilisé. Au bout de quelques heures (une nuit), vidanger l'eau et répartir les anneaux d'aluminium sur la plaque de porcelaine. Remplir les anneaux avec la terre fine à analyser bien échantillonnée en la tassant légèrement. Remettre avec précaution de l'eau dans le bac jusqu'à mi-hauteur des anneaux. Laisser les échantillons s'imbiber une nuit.

Préparer les boîtes à tare et leurs couvercles numérotés. Les sécher à 105° et les peser.

4) MISE SOUS PRESSE - Le lendemain, vidanger l'eau et placer la plaque de porcelaine dans l'extracteur convenable. Pour les pF ≤ 3 , la plaque se pose sur les taquets d'une sorte de marmite dont le couvercle se visse. Pour les pF > 3 la plaque est également posée dans l'extracteur sur un support triangulaire. L'étanchéité est assurée par des joints et des boulons qu'on serre progressivement en s'assurant que la tête rectangulaire est correctement placée dans la gorge du fond de l'extracteur. On commence en serrant alternativement les boulons adjacents à la charnière (qui seront les derniers desserrés lors de l'ouverture).

Plusieurs plateaux peuvent être placés simultanément dans chacun des extracteurs en utilisant les cales et les taquets. Les tuyaux de caoutchouc assurant l'écoulement de l'eau seront soigneusement connectés aux orifices de sorties pour éviter leur écrasement.

Des adaptateurs existent pour l'extracteur à pF 4,2.

Pour les pF > 3 , fermer le robinet B, ouvrir le robinet C et la bouteille d'air comprimé (détendeur dévissé). Pour les pF ≤ 3 , mettre le compresseur en route et ouvrir le robinet (détendeur dévissé).

Etablir alors doucement la pression en ouvrant progressivement le détendeur jusqu'à obtention de la valeur désirée (manomètre). Maintenir la pression jusqu'à ce que l'eau ne s'écoule plus (de 12 à 36 heures en général).

5) PESÉES - Fermer l'arrivée d'air. Faire tomber la pression respectivement par le robinet B ou par le bouchon situé sur le couvercle de la "marmite" ($pF \leq 3$). Ouvrir l'extracteur. Dévisser les détendeurs. Introduire le plus rapidement possible chaque échantillon débarrassé de son anneau, dans les boîtes à tare précédemment numérotées et tarées (t). Les fermer aussitôt et les peser (p1). Mettre à sécher à l'étuve à 105° une nuit (couvercle enlevé) et repeser avec les couvercles (p2). Les pesées sont faites au 1/10 mg.

$$\text{La valeur du } pF = \frac{P1 - P2}{P2 - t} \times 100$$

6) REMARQUES - Il est conseillé de doubler les mesures en reprenant le même échantillon sur deux plaques différentes.

- On peut mettre une quarantaine d'anneaux par plaque. Il est recommandé de la remplir complètement.

- Ne pas intervertir les plaques des deux extracteurs, leur porosité étant différente. Les plaques de l'extracteur 1 200 ont un diamètre supérieur à celui des plaques de l'extracteur 1 500.

- Pour plus de détails, en particulier pour les soins à apporter aux plaques, se reporter aux documents de Soil Moisture.

VI - PERMEABILITE

PRINCIPE - On introduit un échantillon de terre fine dans un tube calibré et on mesure la quantité d'eau qui la traverse en une heure. Si Q est cette quantité en cm³, h la hauteur d'eau en cm, l la hauteur de terre en cm et s la surface de la section du tube en cm², on a (loi de DARCY) :

$$Q = \frac{Kh \times s}{l} \quad \text{et} \quad K = \frac{Ql}{hs}$$

La valeur K détermine la perméabilité ; c'est la vitesse de filtration exprimée en cm/heure.

MANIPULATION - Les tubes de verre utilisés (15 cm de haut, 32 mm de diamètre intérieur, tube latéral) sont fermés à la base par une toile type moustiquaire. On introduit au fond du tube des graviers de calibre 2 à 3 mm sur une hauteur de 2 cm exactement, puis 50 g de terre fine, bien échantillonnée, selon la technique suivante :

Mettre le tube (avec ses gravillons) dans un béccher de 250 ml forme haute, contenant de l'eau jusqu'à 1,5 cm au-dessus des gravillons. Faire tomber 10 g de terre au centre du tube, le plus régulièrement possible, et d'un mouvement de rotation, égaliser le niveau de la terre. Rajouter de l'eau, d'abord dans le tube (2 cm environ au-dessus de la terre) en évitant les tourbillons, puis dans le béccher. Egaliser de nouveau le niveau de la terre par une rotation et poursuivre ainsi le remplissage du tube par fractions successives de 10 g de terre en évitant la formation d'anneaux entre chaque addition.

Ajouter de l'eau jusqu'à environ 1 cm du bord supérieur du tube et le placer sur un portoir. L'alimentation en eau se fait par le tube latéral relié à une baignoire sur laquelle est renversé un flacon de Mariotte. L'ensemble est réglé pour que le niveau d'eau reste à 14,5 cm au-dessus du bord inférieur du tube.

Laisser l'équilibre s'établir (une heure). Commencer alors à recueillir l'eau qui s'écoule par le tube. Mesurer la quantité d'eau écoulée au bout d'une heure. Mesurer la hauteur de terre. On a :

$$K = \frac{Ql}{hs} = \frac{Ql}{116} \quad \text{car} \quad hs = 14,5 \times \frac{3,14 \times 3,2^2}{4} = 116$$

REMARQUES - La façon dont l'échantillonnage et le remplissage des tubes sont faits peut faire varier les résultats. Il est nécessaire de tripler la mesure en reprenant chaque échantillon dans trois séries différentes d'analyse (Les séries sont de 15 échantillons).

La quantité d'eau écoulée en une heure varie dans le temps. Il est intéressant de déterminer cette quantité dès que l'équilibre est établi puis 6 heures et 24 heures après.

Le rapprochement entre cette mesure sur terre remaniée et une mesure de perméabilité sur le terrain ne doit être fait qu'avec beaucoup de prudence.

VII - INDICE D'INSTABILITE STRUCTURALE I_s

PRINCIPE - L'indice d'instabilité structurale est défini par l'équation

$$I_s = \frac{(A + L) \text{ maximum}}{\text{Moyenne agrégats grossiers} - 0,9 \text{ S.G.}}$$

Si I_s est faible le sol est stable (beaucoup d'agrégats). La "Moyenne agrégats grossiers" est le pourcentage des agrégats compris entre 0,2 et 2 mm.

- stables à l'eau sans traitement
- stables à l'eau après traitement à l'alcool qui protège les agrégats
- stables à l'eau après traitement au benzène qui démolit les agrégats

(A + L) maximum est le chiffre maximum d'argiles et limons obtenus dans les traitements ci-dessus (généralement les argiles et limons après traitement au benzène).

S.G. est le pourcentage des sables grossiers donné par l'analyse mécanique normale ou déterminé à partir des agrégats précédents dispersés.

MANIPULATION - L'échantillonnage doit être très soigné. Étaler en couches uniformes dans trois béciers de 250 ml bien secs, trois fois 10 g de sol. Verser doucement, respectivement dans chaque bécier 10 ml d'alcool éthylique, 10 ml de benzène et 200 ml d'eau. Cinq minutes plus tard, compléter à 200 ml les deux premiers béciers avec de l'eau. Laisser reposer 25 minutes. Transvaser dans un erlen de 750 ml et rincer le bécier. Boucher l'erien et l'agiter en vingt retournements successifs énergiques et toujours identiques. Tamiser sur un tamis (ϕ 10 cm) de 0,2 mm, posé dans une capsule de porcelaine, en opérant de la façon suivante :

La capsule est remplie d'eau et on imprime au tamis, tenu à pleine main, un mouvement de rotation hélicoïdal qui fait que le tamis affleure l'eau dans sa position haute et est immergé de 1 cm environ dans sa position basse. Faire vingt rotations suffisamment énergiques pour qu'on entende le sable crisser.

Garder le contenu de la capsule contenant les fractions fines de l'échantillon traité par le benzène. Faire passer les agrégats, contenus dans le tamis, dans une grande capsule ; puis, par décantations successives, dans des capsules plus petites. Le poids des agrégats est déterminé après séchage à 105°. On effectue cette opération pour les trois béciers et on calcule la moyenne des trois pourcentages d'agrégats (poids obtenu en grammes x 10).

On transvase les fractions fines de l'échantillon traité au benzène dans une allonge de 1 litre. Ajouter 25 ml de pyrophosphate de sodium à 52 g/l et compléter à 1 litre. Agiter par 6 à 7 retournements lents. Prélever les argiles et limons à la pipette de Robinson à 10 cm de profondeur au bout du temps indiqué dans le chapitre analyse mécanique. Recueillir en boîtes à tare et peser après séchage à l'étuve. Calculer (A + L) % en tenant compte du blanc. Pour une pipette de 20 ml, si le poids d'argile et limon est p en grammes

$$(A + L) \% = \frac{P \times 1\ 000 \times 100}{20 \times 10} = 500 \times P$$

Les agrégats sont traités à l'eau oxygénée. La dispersion n'est pas nécessaire. Les sables grossiers sont lavés, séchés et pesés après tamisage sur tamis de 0,200 mm. On fait la moyenne des trois résultats (en principe identiques) obtenus pour chaque échantillon (poids obtenus en grammes x 10 = % S.G.

$$D'où \quad I_s = \frac{(A + L) \text{ benzène } \%}{\text{Moyenne des agrégats } \% - 0,9 \text{ S.G. } \%}$$

REMARQUE - Les résultats dépendent beaucoup du manipulateur qui doit opérer toujours de la même façon.

VIII - DENSITE REELLE

PRINCIPE - On pèse un échantillon de terre et on détermine au pycnomètre le volume occupé par cette terre d'où la densité $= \frac{P}{V}$

MANIPULATION -

- 1) Nettoyer le pycnomètre à l'eau, à l'alcool, le sécher à 105°, le refroidir en dessiccateur, le peser, soit a
- 2) Introduire environ 15 g de terre fine séchée à 105° et refroidie. Peser, soit c
- 3) Imbiber la terre avec de l'eau et la recouvrir d'environ 1 cm d'eau. Mettre le pycnomètre dans une cloche à vide environ 1 heure, pour chasser les bulles d'air en agitant 1 ou 2 fois pour faciliter le départ de ces bulles. On termine le remplissage à l'eau distillée dégazée (bouillie) en prenant soin à ne pas perdre les particules de débris végétaux entraînés à la surface de l'eau. Bien ajuster au trait. Le pycnomètre, bien sec, doit toujours être tenu entre deux doigts, par le col. Peser, soit d
- 4) Vider et rincer le pycnomètre, le remplir d'eau distillée dégazée. Ajuster au trait et peser, soit b

CALCUL -

$$\text{Densité réelle} = \frac{c - a}{(b+c) - (a+d)}$$

Répéter l'essai 3 fois pour chaque échantillon.

IX - POROSITE DES MOTTES
(DENSITE APPARENTE)

PRINCIPE - On pèse une motte de terre et on détermine (poussée d'Archimède) son volume. On en déduit sa densité apparente et sa porosité en considérant, arbitrairement, la densité réelle du sol égale à 2,5.

MANIPULATION - Dans la terre séchée à l'air, choisir quelques mottes pesant environ 30 g. Les sécher à 105°. Peser la première motte soit P_0 .

Plonger cette motte dans la paraffine fondue et la peser recouverte d'une couche uniforme de paraffine, soit P_1 .

Placer sur le plateau d'un trébuchet une capsule de 500 ml remplie d'eau. Un filet, soutenu par un support, baigne dans la capsule de telle sorte qu'une motte posée sur ce filet soit entièrement immergée. Tarer.

Mettre la motte enrobée de paraffine sur le filet dans l'eau et noter le poids qui correspond au volume V_1 de la motte et de sa paraffine.

CALCUL - : P_0 = poids de la motte séchée
 P_1 = poids de la motte + paraffine
 $P_1 - P_0$ = poids de la paraffine

Densité de la paraffine = 0,9

$V = \frac{P_1 - P_0}{0,9}$ = volume de la paraffine

V_1 = volume de la motte et de la paraffine

$V_0 = V_1 - V$ = volume de la motte avec les vides

$\frac{P_0}{V_0}$ = densité apparente de la motte

Densité réelle de la terre = 2,5

$V_2 = \frac{P_0}{2,5}$ = volume de la terre sans les vides

$V_0 - V_2$ = volume des vides

Porosité % = $\frac{V_0 - V_2}{P_0} \times 100$

Effectuer trois mesures et faire la moyenne.

Les calculs ont été programmés sur la calculatrice HP. Voir le chapitre correspondant.

X - DENSITE APPARENTE DES MOTTES

PRINCIPE - Le volume est déterminé par déplacement de mercure. Cette technique est rapide et bien adaptée aux mottes de petite taille.

MANIPULATION - Débarrasser la motte des particules adhérant mal ; la sécher à l'étuve à 105°. La peser au trébuchet, soit P1.

- Remplir à ras bord le tube de plastique avec du mercure et appliquer la lame de verre pour l'aplanir.

- Placer le tube plein de mercure dans un petit cristallisoir et mettre la motte étudiée sur le mercure. L'enfoncer dans le tube et aplanir la surface avec la lame de verre

- Peser le mercure qui a débordé dans le cristallisoir, soit P2

- Le volume de la motte est donné par $V = \frac{P2}{d_{Hg}}$ où d_{Hg} est la densité du mercure. Cette densité varie avec la température.

20°	13,5462
21°	13,5438
22°	13,5413
23°	13,5389
24°	13,5364
25°	13,5340
26°	13,5315
27°	13,5291
28°	13,5266
29°	13,5242
30°	13,5217
31°	13,5193

- La densité apparente de la motte est

$$d = \frac{P1}{V}$$

REMARQUE - Manipuler le mercure avec précaution en évitant d'en renverser et de le mettre en contact avec des objets métalliques (or, aluminium).

XI - MESURE DU pH DES SOLS DANS L'EAU ET DANS KCl N

La mesure du pH se fait sur une suspension de sol dans de l'eau déminéralisée bouillie puis dans une solution de KCl N obtenue en ajoutant ce sel à la solution précédente. Le pH est déterminé par la méthode électrométrique.

Peser au trébuchet 20 g de terre fine homogène dans un bécher de 100 ml forme basse. Ajouter à l'éprouvette 50 ml d'eau déminéralisée et bouillie (rapport sol/eau = 1/2,5). Laisser en contact plusieurs heures (environ 2 ou 3 heures) en agitant de temps en temps.

Introduire dans chaque bécher un barreau aimanté. Après étalonnage du pH-mètre, poser le bécher sur l'agitateur magnétique et introduire avec précaution les électrodes dans la suspension. Agiter, laisser l'aiguille du pH-mètre se stabiliser et faire la lecture.

Ajouter 3,8 g de KCl broyé fin (tamis de 250 μ) et séché à l'étuve à 105° à l'aide d'une mesurette étalonnée. Agiter jusqu'à stabilisation de l'aiguille. Faire la lecture. Les sols non saturés ont un pH-KCl inférieur de quelques dixièmes d'unité au pH-eau.

REMARQUES - Le KCl est broyé pour que le poids prélevé à la mesurette ne soit pas faussé par une granulométrie hétérogène.

- Le pH des sols salés est souvent demandé dans le rapport 1/1 (20 g de sol + 20 ml d'eau). Ces sols étant saturés, on peut se dispenser de la mesure en milieu KCl.

XII - UTILISATION DU pH-METRE TACUSSEL TS 4/N

Le pH-mètre n'étant pas allumé, ajuster si nécessaire le zéro mécanique par la vis au bas du cadran pour amener l'aiguille sur 7. Allumer l'appareil et introduire les électrodes dans une solution tampon pH = 7. Placer le bouton "température" sur la valeur de la température des solutions à mesurer, le bouton voisin sur O-14 et le bouton "fonction" sur pH. Amener l'aiguille sur 7 par le bouton "standardisation"; pour parfaire ce réglage on peut se mettre sur la position G.E. Revenir en position O-14 et en fonction O. Introduire les électrodes, après rinçage à l'eau et séchage, dans une solution tampon pH = 4 ; le pH-mètre doit indiquer la valeur 4 si les solutions tampons sont récentes (le pH = 4 évolue assez rapidement) ; sinon, vérifier l'état des électrodes. Les mesures se pratiquent de la même façon que l'étalonnage.

Les électrodes doivent être manipulées avec soin, rincées à l'eau et essuyées entre chaque mesure. Pour éviter le bris de l'électrode de verre (type TB/HS) la tenir toujours quelques millimètres au-dessus de l'électrode au calomel (type C8) moins fragile. Le bouchon latéral de l'électrode au calomel est retiré lors des mesures. Veiller au remplissage correct de l'électrode au calomel avec une solution saturée de KCl. En dehors des mesures conserver l'électrode de verre dans de l'eau déminéralisée et l'électrode au calomel dans une solution saturée de KCl.

XIII - DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE ET AMMONIACAL

1) PRINCIPE - L'échantillon est minéralisé par attaque Kjeldahl en présence d'un catalyseur. Le dosage est effectué par colorimétrie automatique (bleu d'indophénol).

2) REACTIFS - Acide sulfurique concentré ($d = 1,84$) p.a
Catalyseur : 200 g de sulfate de potassium p.a.
+ 10 g de sélénium pur
broyer et mélanger les deux produits.

3) MODE OPERATOIRE -

- Peser exactement 0,500 g de sol broyé à 200 μ (ou 0,100 g de poudre de végétaux)
- Les introduire dans une fiole d'attaque ou un erlen de 50 ml
- Ajouter environ 1 g de catalyseur, quelques billes de verre et 5 ml d'acide sulfurique concentré.
- Couvrir le récipient d'un petit entonnoir contenant une bille de verre.
- Attaquer sur plaque chauffante à ébullition jusqu'à décoloration (blanc) et poursuivre l'attaque environ 30 minutes.
- Laisser refroidir.
- Transvaser dans une fiole jaugée de 50 ml en rinçant à l'eau distillée l'entonnoir et le récipient d'attaque. Laisser refroidir et ajuster à 50 ml.
- Centrifuger 5 minutes à 4.500 tours/minute.
- Conserver ces solutions en flacon de plastique pour le dosage colorimétrique (voir autoanalyseur technicon).

4) REMARQUES - Le sulfate de potassium permet d'élever la température d'ébullition de l'acide sulfurique à 330°C, donc de faciliter l'attaque. Toutefois, si la minéralisation a du mal à se faire sur la plaque chauffante (l'échantillon ne devient pas blanc), poursuivre l'attaque sur un bec Bunsen.

- La centrifugation est nécessaire si on veut que la mesure colorimétrique soit satisfaisante.

- Faire un blanc d'attaque qui sera dosé comme les échantillons.

- D'autres types de minéralisation sont possibles.

XIV - DOSAGE DU CARBONE TOTAL PAR VOIE SECHE CARMHOGRAPHE 12

1) PRINCIPE - L'échantillon à analyser est calciné à 1 000°C dans un courant d'oxygène et le gaz carbonique formé réagit avec une solution de soude N/40. La variation de conductivité de cette solution est proportionnelle au carbone oxydé. Cette technique est particulièrement adaptée aux sols salés difficilement dosables par les méthodes habituelles par oxydo-réduction.

2) APPAREILLAGE - Fabriqué par WOSTHOFF à BOCHUM et représenté en France par BRAN et LUBBE, il comprend :

- un four à moufle type MRS. L'échantillon placé dans une nacelle de porcelaine est introduit dans ce four où il est oxydé dans un courant d'oxygène.
- un petit four (600°C) contenant de l'oxyde cuivrique (Merck 2767 ou prolabo 23.150.23) pour achever l'oxydation du carbone ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$)
- une série de pièges (fil d'argent et iodure de potassium) pour arrêter les halogènes qui interféreraient et corroderaient la pompe.
- un piège à perhydrite (urée - eau oxygénée) pour arrêter les oxydes de soufre qui fausseraient le dosage.
- le carmhograph 12 proprement dit, lui même composé d'une pompe qui assure la circulation des gaz en les diluant si nécessaire, et de la cellule de conductivité.
- un enregistreur, relié à la cellule, étalonné en milligrammes de carbone.

3) MODE OPERATOIRE - Allumer le déjoncteur général.

a/ Les fours - Mettre le bouton A sur 4 - Laisser chauffer jusqu'à 900 - 1000°C en veillant à ne pas dépasser une intensité de 12 Ampères ; attention, l'intensité croît au cours du chauffage. Une fois cette température atteinte, mettre le bouton A sur 2 et maintenir la température à 1000°C par le bouton B.

Vérifier que le petit four à oxyde cuivrique est bien en chauffe.

b/ L'ensemble pompe-cellule. Le mettre en service par l'interrupteur-olive C. Laisser la pompe fonctionner quelques instants et remplir le compartiment de la cellule de conductivité avec de la soude N/40.

La soude N/40 est faite à partir d'une solution N (40 g/litre ou titrisol) dilué 40 fois (50 ml à 2 litres) et introduite dans le réservoir à l'arrière de l'appareil. Le robinet 6 permet d'alimenter en soude l'ampoule de 18 ml et le bouton noir "Remplir" de faire descendre cette . . . soude (trait de jauge) dans la cellule. En début de manipulation, on rincera au moins une fois la cellule avec de la soude. La cellule se vidange par le bouton noir "vider" ; appuyer sur le bouton rouge pour arrêter la pompe de vidange. Le bouton "laver" sert à rincer la cellule avec de l'eau déminéralisée (bouteille de verre en haut et à gauche du carmhographe) en fin de manipulation.

c/ L'oxygène - Ouvrir la bouteille d'oxygène et régler le détendeur pour avoir une pression d'environ 30 mm d'eau (manomètre à eau).

d/ L'étalonnage de l'enregistreur - L'enregistreur est étalonné grâce à une résistance interne.

- allumer par F et G
- placer D sur étalon
E sur O étalon
H sur gamme 4
- amener l'aiguille de l'enregistreur sur O par K et L
- mettre E sur mesure et avec M amener l'aiguille sur 3 mg de C (échelle du haut 0-4)
- remettre E sur O
- placer H sur gamme 10
- amener l'aiguille de l'enregistreur sur O par K et L
- mettre E sur mesure et avec N amener l'aiguille sur 3 mg de C (échelle du bas 0-10)
- ramener E et H à O.

Cet étalonnage n'empêche pas un contrôle de l'appareil avec des quantités connues de carbonate de calcium (voir i)

e/ Préparation de l'échantillon - Le sol à analyser est pesé dans des nacelles en porcelaine non émaillée (Prolabo réf. 09.378.11). La prise d'essai est fonction de la quantité de carbone présumée ; on peut la déduire de la couleur de l'échantillon ou de la quantité d'azote précédemment dosée ($C/N = 10$ à 20). En général on pèse 0,500 g de sol broyé à 200 μ et on utilise l'échelle du carmographe convenable. L'échantillon est recouvert d'environ 1 g de sable de Fontainebleau pour éviter une combustion trop rapide. Un blanc ne contenant que du sable est dosé avec chaque série. Les nacelles peuvent être réutilisées après lavage et séchage à l'étuve.

f/ Les mesures -

- rincer la cellule avec 18 ml de soude
- placer D sur la position cellule
- choisir, avec H et le robinet 7, l'échelle de mesure adaptée à la quantité présumée de carbone à doser (échelle 0-4 et 0-10 ou 0-40 et 0-100). En position 0-40 et 0-100 le robinet 7 ne laisse pénétrer dans la cellule que le dixième du gaz qui y pénètre en position 0-4 et 0-10
- amener l'enregistreur à 0 avec les boutons K et L. Voir si la ligne de base est stable et mettre la nacelle dans le four.
- lorsque l'aiguille s'est stabilisée (environ 1 mn) remettre H sur O. Sortir la nacelle sur une plaque d'amiante, vider la cellule ; la remplir avec 18 ml de soude fraîche
- mettre H sur l'échelle désirée pour l'échantillon suivant, amener l'enregistreur à 0, etc...

g/ L'arrêt -

- ramener H, G et P à zéro.
- vider la cellule, la rincer deux fois à l'eau déminéralisée (attention au débordement). La laisser vide.
- éteindre le four
- arrêter la pompe
- fermer la bouteille d'oxygène
- couper l'interrupteur général.

h/ Les calculs - On mesure la hauteur des pics, en millimètres. Selon l'échelle utilisée et la pesée on obtiendra le C %, de l'échantillon en multipliant la hauteur du pic par :

échelle pesée	0 - 4	0 - 10	0 - 40	0 - 100
0,100 g	0,2	0,5	2	5
0,200 g	0,1	0,25	1	2,5
0,250 g	0,08	0,20	0,8	2,0
0,500 g	0,04	0,10	0,4	1,0
1,000 g	0,02	0,05	0,2	0,5
2,000 g	0,01	0,025	0,1	0,25

On doit retrancher de la hauteur du pic mesuré la valeur du pic "blanc" obtenu (à la même échelle) en calcinant une nacelle contenant environ 1 g de sables.

Il faut noter que la totalité du carbone est ainsi dosée, carbonates compris. Aussi le carbone des carbonates devra-t-il être déterminé séparément (au carmographe) comme expliqué plus loin et retranché du carbone total si on désire obtenir le carbone organique. Cette détermination est à faire pour tout sol de pH > 7,5.

Le % de matière organique s'obtiendra arbitrairement en multipliant le % du carbone organique par le coefficient 1,724.

i/ Remarques - Il est théoriquement possible de passer de l'échelle 0-4 à l'échelle 0-10 par le bouton H en cours de mesure si le zéro de l'enregistreur est le même pour les deux positions, c'est-à-dire s'il n'est pas nécessaire de réajuster ce zéro par les boutons K et L quand on passe de 0-4 à 0-10. Par contre il serait faux de passer en cours de mesure de l'échelle 0-4 à 0-40 par le robinet 7. En effet dans le premier cas c'est le signal qui est électroniquement plus ou moins amplifiée par l'enregistreur alors que dans le second cas, c'est le gaz qui est mécaniquement introduit en plus ou moins grande quantité. On a l'habitude de travailler sur le débit 652 (robinet 9) ; sur le débit 326, le signal serait doublé.

De temps en temps le dosage d'une prise de carbonate de calcium permet de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil. La combustion (ou l'attaque acide) de 50 mg de carbonate de calcium p.a. séché à 105°C doit donner un signal correspondant à 6 mg de C. Il doit y avoir concordance avec le réglage fait à l'aide de l'étalon interne.

4) PIEGES - Nous avons déjà signalé l'existence de pièges à halogènes (fil d'argent et iodure de potassium) qui sont mis en service par un système de robinets à double voie lors du dosage de sols salés, des carbonates et des humus (voir ci-dessous). Le piège d'argent fonctionne à chaud, sous un épiradiateur placé à environ 10 cm du piège.

Nous avons également parlé du four à oxyde cuivrique qui sert à parfaire l'oxydation du carbone ainsi que du piège à SO₂.

Les diverses arrivées d'air sont équipées de pièges à CO₂ (chaux sodée).

Plusieurs tampons de laine de verre servent à filtrer les gaz (sortie du four) ou seulement à maintenir en place les divers réactifs des pièges.

Cet ensemble sera régulièrement contrôlé et nettoyé si nécessaire en particulier si le débit du gaz dosé semble faible (déplacement anormalement lent de l'aiguille de l'enregistreur).

5) ENTRETIEN - PRECAUTIONS - On doit veiller au bon état du circuit gazeux : contrôle des pièges, des tampons de laine de verre, des raccords, des joints d'étanchéité, etc...

Le moufle tubulaire en porcelaine est relativement fragile ; des fissures peuvent s'y produire au bout de quelques semaines d'utilisation. On évitera d'y introduire des matériaux trop riches en matières organiques dont la combustion violente provoque de petites explosions et des fissures.

On ménagera les résistances chauffantes en carbone en évitant une montée en température trop rapide. Leur remplacement est pratiquement nécessaire une fois l'an.

L'huile dans laquelle baigne la pompe sera changée en moyenne tous les deux mois (Shell - Rotella 30). Il est parfois nécessaire de démonter complètement la pompe et de nettoyer les pistons bloqués par des dépôts.

La cellule de conductivité sera également nettoyée environ tous les six mois avec une solution d'Extran à 2 % (Merck). Ce détergent est mis à la place de la soude. Rincer abondamment à l'eau déminéralisée.

XV - DOSAGE DES CARBONATES AU CARMHOGRAPH 12

1) PRINCIPE - La totalité du carbone (le carbone organique et les carbonates) est dosée lors de la combustion d'un échantillon dans le four à moufle du carmhograph. La détermination des carbonates est faite par attaque chlorhydrique de l'échantillon dans une enceinte parcourue par un courant d'oxygène. Le gaz carbonique produit ($\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$) est aspiré par la pompe du carmhograph et réagit avec la soude de la cellule de conductivité (voir chapitre précédent). La variation de la conductivité, proportionnelle aux carbonates décomposés, est suivie par l'enregistreur. Les vapeurs chlorhydriques et les chlorures sont piégés par la laine d'argent sous épipradiateur les vapeurs d'eau par un piège à silicagel.

2) MODE OPERATOIRE - Introduire 500 mg d'échantillon broyé à 200 μ dans un erlen de 100 ml contenant un barreau aimanté. Humecter de quelques gouttes d'eau et placer avec précaution, dans l'erlen, un petit tube à essai contenant environ 3 ml d'acide chlorhydrique dilué de moitié (6N). Placer sur l'erlen un bouchon à deux sorties, l'une reliée à la bouteille d'oxygène, l'autre aux pièges à chlore et humidité avant la pompe. Le détendeur de la bouteille d'oxygène, le carmhograph et l'enregistreur sont réglés comme indiqué précédemment. Le four est éteint.

Incliner l'erlen pour renverser l'acide sur l'échantillon et le mettre au bain marie à 60° environ (capsule de porcelaine contenant de l'eau sur un agitateur magnétique chauffant). Agiter légèrement pour rendre la réaction complète.

3) CALCULS - Ils sont conduits comme indiqué dans le précédent chapitre (tableau) après mesure des pics enregistrés. La quantité de carbone organique sera obtenue en retranchant le carbone des carbonates (ainsi calculé) du carbone total. La quantité de carbonates sera généralement exprimée en % de carbonate de calcium

$$\% \text{ CO}_3\text{Ca} = \% \text{ C des carbonates} \times 8,33$$

4 - REMARQUES - Le principe même de la mesure fait que le carbone organique d'un sol riche en calcaire mais faiblement organique ne sera pas déterminé très rigoureusement

L'attaque chlorhydrique à chaud permet une meilleure décomposition des carbonates, en particulier du carbonate de magnésium.

La recherche des carbonates sur un sol est inutile si le pH de ce sol n'est pas alcalin. Inversement elle est impérative pour pouvoir déterminer le carbone organique d'un sol de pH supérieur à 7,5. Dans ce cas le carbone organique s'obtient en retranchant le carbone des carbonates du carbone total.

XVI - MATIERES HUMIQUES

1) PRINCIPE - La matière humique est extraite du sol par dissolution dans le pyrophosphate de sodium. On sépare les acides humiques des acides fulviques solubles en milieu acide. Les différentes fractions sont oxydées par un excès de mélange sulfochromique à chaud et le dosage a lieu par retour avec le sel de Mohr. Cette oxydation peut être faussée lorsqu'il s'agit de sols salés réducteurs. Le dosage sera alors fait au carmohgraphe par voie sèche.

2) REACTIFS A PREPARER

- Pyrophosphate de sodium 0,1 M : 44,6 g de $P_2O_7Na_4 \cdot 10H_2O$ par litre (pH voisin de 10).
- Mélange sulfochromique à 2 % : 20 g de $Cr_2O_7K_2$ dans 400 ml d'eau. Ajouter lentement 500 ml d'acide sulfurique concentré. Agiter. Laisser refroidir. Ajuster à 1 litre.
- Sel de Mohr 0,2 N : 78,5 g de sel de Mohr $SO_4Fe \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans 500 ml d'eau. Ajouter 20 ml d'acide sulfurique concentré. Ajuster à 1 litre.
- Bichromate de potassium N/2. Peser exactement 24,52 g de $Cr_2O_7K_2$ séché à l'étuve à 105°. Dissoudre dans l'eau distillée. Ajuster à 1 litre.
- Acide sulfurique environ N/10. 2,7 ml d'acide sulfurique concentré à 1 litre d'eau.
- Soude environ N/10. 4 g de pastilles de soude à 1 litre d'eau.
- Indicateur coloré : 0,25 g de diphénylamine dans 50 ml d'acide sulfurique concentré. Ajouter 20 ml d'eau. Garder en flacon brun.

3) EXTRACTION - Chaque série comprend 12 échantillons. On peut mener 3 à 4 séries par semaine.

On pèse de 5 à 20 g de terre broyée à 0,5 mm en fonction de la teneur en carbone :

5 g	si le sol contient plus de 15 % de C
10 g	si le sol contient entre 15 et 5 % de C
20 g	si le sol contient moins de 5 % de C

On l'introduit dans un godet de centrifugeuse en polyéthylène de 250 ml avec 100 ml (à la pipette) de pyrophosphate 0,1 M. Boucher et agiter 2 heures sur l'agitateur rotatif. Laisser reposer une nuit et agiter de nouveau 5 minutes le lendemain. Ajouter environ 1,5 g de sulfate de sodium pour précipiter les argiles. Equilibrer à l'aide de billes de verre, les pots deux à deux sans addition d'eau. Centrifuger 15 minutes à 3000 tours minute. Décanté le surnageant dans un béccher de 250 ml. Filtrer si nécessaire.

4) PRELEVEMENTS - Un prélèvement compris entre 5 et 40 ml selon la couleur du surnageant est pipeté dans des erlens large ouverture de 250 ml et mis à sécher à 70° dans une étuve. Ce prélèvement servira au dosage de la matière humique totale.

Un second prélèvement, si possible d'un volume double du précédent, est mis dans un tube de centrifugeuse de 100 ml et additionné de 2 à 4 ml d'acide sulfurique concentré (pH = 1). Les acides humiques précipitent. Attendre une nuit et après équilibrage des pots avec de l'eau distillée, centrifuger 5 minutes à 5000 ou 6000 tours minute. Jeter le surnageant, ajouter environ 25 ml d'acide sulfurique N/10 en équilibrant les pots. Centrifuger, jeter le liquide de lavage surnageant. Mettre environ 50 ml d'eau pour un dernier rinçage. Centrifuger. Jeter l'eau. Dissoudre le culot de centrifugation dans 10 ml de soude N/10. Transvaser dans un erlen de 250 ml large ouverture en rinçant avec de la soude N/10. Mettre à sécher dans l'étuve à 70°. Ce seconde prélèvement servira au dosage des acides humiques.

Simultanément, on mettra à l'étuve un erlen contenant 10 ml de soude N/10 qui servira de blanc pour le dosage des acides humiques.

5) DOSAGES - La technique du dosage des matières humiques totales et des acides humiques est la même.

Ajouter à l'erlen 10 ml, à la pipette, de solution sulfochromique à 2 % . Couvrir d'un verre de montre et porter sur plaque chauffante à ébullition. Maintenir l'ébullition cinq minutes après la chute de la première goutte de condensation sur le verre de montre. Si la solution devient verte, ajouter 10 ml de solution sulfochromique de plus ; mais si pesées et prélèvements ont été judicieusement faits, cela ne devrait pas se produire. Rincer le verre de montre ajouter 150 à 200 ml d'eau, 3 g environ de fluorure de sodium, 5 gouttes de diphénylamine. Doser par le sel de Mohr 0,2 N jusqu'au vert pâle.

Les dosages seront regroupés autant que possible et le sel de Mohr étalonné chaque fois par la solution de bichromate exactement N/2. Pour cela en pipeter 5 ml, ajouter 150 à 250 ml d'eau, 3 ml d'acide sulfurique concentré, 3 g de fluorure de sodium, 5 gouttes de diphénylamine. Doser comme pour les échantillons. Si V est le volume de sel de Mohr nécessaire, son titre T sera :

$$T = \frac{5 \times 0,5}{V}$$

$$6) \text{ CALCUL - } C \% = \frac{b \times f \times T \times 3}{c \times a}$$

car 1 ml de sel de Mohr N correspond à 3 mg de carbone

- a = pesée en grammes
- b = volume de pyrophosphate
- c = volume du prélèvement
- T = titre du sel de Mohr
- f = V sel de Mohr du blanc - Vsel de Mohr de l'échantillon.

Pour le dosage des matières humiques totales "V sel de Mohr du blanc" est le volume de sel de Mohr nécessaire pour réduire 10 ml du mélange sulfochromique 2 % dans les mêmes conditions de dosage que les échantillons.

Pour le dosage des acides humiques, "V sel de Mohr du blanc" est le volume de sel de Mohr nécessaire pour le dosage du blanc contenant 10 ml de soude N/10.

7) REMARQUES - Lors de la précipitation des acides humiques il suffit d'amener le ph entre 1 et 1,5 ; la quantité d'acide sulfurique peut être réduite en conséquence.

Pour que l'oxydation s'effectue dans les meilleures conditions, il faut que le volume de sel de Mohr utilisé soit entre 7 et 13 ml (pour 10 ml de solution sulfochromique). Au-dessous il faut une prise plus faible de solution extraite. Au-dessus il faudrait une prise plus forte ce qui n'est pas toujours facile s'il s'agit d'échantillons ayant très peu de matières organiques.

Dans le cas des sols riches, on peut être amené à faire plusieurs extractions successives au pyrophosphate. On peut également faire l'extraction sur un sol débarrassé de la fraction organique légère.

Les calculs sont complétés par :

$$C \% \text{ acide fulvique} = C \% \text{ matière humique total} - C \% \text{ acides humiques}$$

$$\text{le rapport } \frac{C \% \text{ acide fulvique}}{C \% \text{ acide humique}}$$

$$\text{le taux d'humification } \% = \frac{C \% \text{ matière humique totale}}{C \% \text{ total}} \times 100$$

8) DOSAGE PAR VOIE SECHE - Le carmohographe peut naturellement être utilisé pour le dosage du carbone des matières humiques à condition d'acidifier les extraits pour éliminer le carbone du gaz carbonique fixé. Les matières humiques de certains sols salés réducteurs seront ainsi déterminés plus justement. Mais on réservera cette technique aux sols impossibles à doser autrement car on a constaté une rapide usure de différents organes du carmohographe lors de ces dosages.

Après extraction par le pyrophosphate de sodium 0,1 M, centrifugation et décantation, on introduit dans les nacelles du carmohographe 5 ml de l'extrait. Compte tenu de la faible contenance des nacelles, on fait cinq additions successives de 1 ml d'extrait + 0,25 ml de HCl environ 0,6 N (5 ml HCl concentré amené à 100 ml avec de l'eau distillée). Après chaque addition on évapore lentement à sec sur une plaque chauffante douce.

On effectue la séparation des acides humiques et fulviques sur 10 ml d'extrait introduit dans un tube de centrifugeuse de 100 ml et additionnés de 2 ml d'acide sulfurique concentré. La précipitation, les centrifugations et lavages sont menés comme pour les sols non salés. Après le lavage à l'eau, dissoudre le culot de centrifugation dans 5 ml de soude N/10. Faire passer la totalité du contenu du tube, par fractions successives dans une nacelle du carmohographe en évaporant comme ci-dessus sur plaque chauffante douce. Rincer avec le minimum de soude N/10 (environ 3 ml), joindre au précédent. Neutraliser la soude par addition de 2 ml d'acide chlorhydrique 0,6 N ; évaporer.

Les dosages s'effectuent au carmohographe, piège à chlore en place (voir dosage du carbone).

$$C \% \text{ matière humique totale} = \frac{20 \ x}{p}$$

$$C \% \text{ acides humiques} = \frac{10 \ x}{p}$$

p est la poids en gramme de sol

x est la quantité de carbone en mg contenu dans la nacelle, déduction faite du blanc obtenu dans le premier cas sur un prélèvement de 5 ml de pyrophosphate de sodium M/10 additionné de 1,25 ml d'acide chlorhydrique 0,6 N et évaporé, dans le second cas sur 8 ml de soude N/10 additionné de 2 ml d'acide chlorhydrique 0,6 N et évaporé.

Remarquons que si le caractère réducteur de certains sols peut rendre difficile le dosage des matières humiques totales par oxydoréduction, ce ne sera pas le cas pour les extraits des acides humiques qui ont subi plusieurs lavages. Aussi limitera-t-on l'utilisation du carmohographe au dosage des matières humiques totales des sols réducteurs.

XVII - DOSAGE DU SOUFRE TOTAL PAR VOIE SECHE SULMHOGRAH 12

1) PRINCIPE - L'échantillon à analyser est calciné à 1300° dans un courant d'oxygène et l'anhydride sulfureux formé réagit avec une solution d'eau oxygénée en milieu sulfurique. La variation de conductivité de cette solution est proportionnelle au soufre oxydé. La manipulation est par de nombreux points semblable à celle du dosage du carbone au Carmhograph 12.

2) APPAREILLAGE - On utilise le même four à moufle que pour le Carmhograph. La sortie du four est directement reliée au Sulmhograph formé d'une pompe et d'une cellule de conductivité. Les variations de conductivité sont suivies par un enregistreur directement étalonné en milligrammes de soufre.

3) MODE OPERATOIRE - Allumer le disjoncteur général :

a/ Le four - Mettre le bouton A sur 4. Laisser chauffer jusqu'à 1 300°C en veillant à ne pas dépasser une intensité de 12 Ampères ; attention, l'intensité croît au cours du chauffage. Une fois cette température atteinte la maintenir avec les boutons A et B.

b/ L'ensemble pompe-cellule - Le mettre en service par l'interrupteur-olive. Laisser la pompe fonctionner quelques instants et remplir le compartiment de la cellule de conductivité avec la solution d'eau oxygénée en milieu sulfurique placée dans le réservoir à l'arrière de l'appareil.

Le sulmhograph était initialement prévu pour doser de faibles quantités de soufre (échelle de l'enregistreur 0-0,2 mg et 0-1 mg). La solution était alors faite avec 20 ml d'acide sulfurique N/10 (titrisol ou 2,8 ml d'acide sulfurique concentré amené à 1 litre) et 0,5 ml d'eau oxygénée 30 % pour 1 litre de solution.

La cellule était branchée sur le bloc plastique la supportant de la façon suivante :

- contact de gauche - 2 fils jaunes
- contact du milieu - 1 fil brun gainé de noir
 : fil vert
- contact de droite - 2 fils rouges.

Les sols à analyser étant souvent très riches en soufre, nous avons modifié l'appareil pour le rendre moins sensible (échelle de l'enregistreur jusqu'à 8 mg de soufre) et permettre une pesée plus représentative. La solution est alors faite avec 10 ml d'acide sulfurique N (titrisol ou 28 ml d'acide sulfurique concentré par litre) et 1 ml d'H₂O₂ 30 % pour 1 litre de solution.

Les résistances (R 16 et R 17) de la cellule de conductivité sont court-circuités : le fil rouge sortant du bâti du sulmhograph (en même temps que le fil noir) est fixé sur le contact central avec le fil vert.

Le robinet 6 permet d'alimenter l'eau oxygénée l'ampoule de 18 ml, et le bouton noir "remplir" de faire descendre cette solution (trait de jauge) dans la cellule. En début de manipulation, on rincera au moins une fois la cellule. Elle se vidange par le bouton noir "vider". Appuyer sur le bouton rouge pour arrêter la pompe de vidange.

c/ L'oxygène - Ouvrir la bouteille d'oxygène et régler le détendeur pour avoir une pression d'environ 30 mm d'eau (manomètre à eau).

d/ L'étalonnage de l'enregistreur - L'enregistreur est étalonné par la combustion d'un témoin de sulfate de cuivre. Cet étalonnage doit être refait chaque fois qu'on change de solution d'eau oxygénée ou si l'appareil n'a pas servi depuis longtemps. Sinon, on peut faire un réglage rapide grâce à une résistance étalon dont la valeur aura été exactement déterminée lors de l'étalonnage.

Faire une solution 5 g/litre de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ séché à l'étuve à 105° . Introduire dans une nacelle de porcelaine :

soit 1 ml de cette solution (0,64 mg de soufre)
soit 2 ml de cette solution (1,28 mg de soufre)
soit etc...

- Mettre à évaporer la nacelle à l'étuve à 105°
- Allumer l'enregistreur (réseau et papier)
- Remplir la cellule de conductivité avec 18 ml de solution d'eau oxygénée
- Mettre "étendue de mesure" sur I (ou II)
- Amener l'aiguille de l'enregistreur à zéro par "gros" et "précis"
- Introduire la nacelle contenant le sulfate de cuivre dans le four.

Lorsque la combustion est terminée (arrêt du déplacement de l'aiguille), amener par le bouton sensibilité I (ou II) l'aiguille sur une position directement proportionnelle à la quantité de soufre brûlé (par exemple à 128 mm pour 0,64 mg de S).

Plusieurs essais semblables seront faits. On choisira le volume de sulfate de cuivre des essais en fonction de "l'étendue de mesure" désirée et de la concentration de l'eau oxygénée. On a deux principaux cas :

Pour doser de petites quantités de soufre :

solution 20 ml H_2SO_4 N/10 + 0,5 ml H_2O_2 30 % par litre

connection gauche 2 fils jaunes
milieu 1 fil brun + 1 fil vert
droite 2 fils rouges

échelle I 0 - 0,2 mg de S
II 0 - 1 mg de S

On étalonnera sur l'échelle II avec 1 ml de CuSO_4 (0,64 mg de S) en amenant l'aiguille à 128 mm par le bouton de sensibilité II. (Voir ci-dessous pour l'étalonnage de l'échelle I).

Pour doser de grosses quantités de soufre :

solution : 10 ml H_2O_4 N et 1 ml H_2O_2 30% par litre

connection: gauche 2 fils jaunes
milieu 1 fil brun + 1 fil vert + 1 fil rouge (sortant du bati)
droite 1 fil rouge (venant de la cellule)

échelle I : 0 - 1 mg de S (parfois 0 - 2 mg de S)
II : 0 - 5 mg de S (parfois 0 - 6 ou 0 - 8 mg de S).

On étalonnera l'échelle I avec 1 ml de CuSO_4 (0,64 mg de S) en amenant l'aiguille à 128 mm (ou à 64 mm) par I.

On étalonnera l'échelle II avec 2 ml de CuSO_4 (1,28 mg de S) en amenant l'aiguille à 51,2 mm (ou 42,7 ou 32 mm) par II.

Une fois l'enregistreur étalonné, on renouvelle la solution de remplissage de la cellule. Placer alors les boutons du sulmhograph sur test et 0. Régler l'enregistreur à 0 (gros et précis) et tourner le bouton de droite pour mettre en circuit une résistance étalon. L'enregistreur donne alors la valeur de cette résistance étalon. Cette valeur dépend de la composition de la solution sulfurique d'eau oxygénée et permettra de vérifier le réglage de la sensibilité au cours d'une série de mesure ou à 24 heures d'intervalle. C'est avec cette résistance qu'on étalonnera l'échelle I pour les petites quantités de Soufre. On se place sur I (0-0,2) et sur test ; on règle le 0, on met la résistance en circuit et on amène l'aiguille à la valeur de cette résistance par le bouton sensibilité I.

Rappelons que l'utilisation de cette résistance étalon n'est qu'un contrôle rapide du réglage de l'enregistreur et qu'on doit refaire l'étalonnage avec le sulfate de cuivre dès qu'on remplace l'eau oxygénée ou si l'appareil n'a pas fonctionné depuis longtemps.

e/ Préparation de l'échantillon. Le sol à analyser est pesé dans des nacelles de porcelaine non émaillée. La prise d'essai est fonction de la quantité de soufre présumée. En général, on pèse de 0,100 à 0,500 g de sol broyé à 200 μ et on utilise l'échelle convenable de l'enregistreur. L'échantillon est recouvert d'environ 1 g de sable de Fontainebleau pour éviter une combustion trop rapide. Un blanc ne contenant que du sable est dosé avec chaque série.

f/ Les mesures

- rincer la cellule avec 18 ml d'eau oxygénée.
- mettre le bouton de gauche du sulmhograph sur cell
- choisir "l'étendue de mesure" adaptée à la quantité présumée de soufre (de 0-0,2 mg jusqu'à 0-8 mg de Soufre)
- amener l'enregistreur à zéro. Vérifier si la ligne de base est stable et mettre la nacelle dans le four.
- lorsque l'aiguille s'est stabilisée (pallier), ramener le bouton "étendue mesure" sur 0, sortir la nacelle sur une plaque d'amiante ; vider la cellule, la remplir avec 18 ml d'eau oxygénée fraîche.
- doser l'échantillon suivant etc...

g/ Arrêt

- ramener "étendue de mesure" sur zéro. Eteindre "réseau" et "papier".
- vider la cellule ; la laisser vide
- éteindre le four
- arrêter la pompe.
- fermer la bouteille d'oxygène
- couper l'interrupteur général.

h/ Les calculs - On mesure la hauteur des pics en millimètres, selon l'échelle utilisée et la pesée, on obtiendra le S % de l'échantillon en multipliant la hauteur du pic par

Echelle pesée	0-0,2 mg	0-1	0-2	0-5	0-6	0-8
0,050	0,02	0,1	0,2	0,5	0,6	0,8
0,100	0,01	0,05	0,1	0,25	0,3	0,4
0,250	0,004	0,02	0,04	0,10	0,12	0,16
0,500	0,002	0,01	0,02	0,05	0,06	0,08
1,000	0,001	0,005	0,01	0,025	0,03	0,04

On doit retrancher de la hauteur du pic mesuré la hauteur du pic "blanc" obtenu (à la même échelle) en calcinant une nacelle contenant environ 1 g de sable .

La décomposition de certains composés soufrés étant lente, la durée de la mesure peut être assez longue. Or, surtout sur les petites échelles, on observe une dérive importante de la ligne de base. Cette dérive doit être comptabilisée avec le blanc. Aussi on fera durer le dosage du blanc assez longtemps pour visualiser cette dérive. On pourra alors retrancher au pic de l'inconnu un blanc qui tiendra compte de la dérive proportionnelle au temps du dosage (et à la largeur du pic).

1/ Remarques - On peut passer en cours de mesure de l'échelle I à l'échelle II si le zéro de l'enregistreur est le même dans les deux positions.

On a constaté une interférence du carbone sur le dosage du soufre pour les échantillons très riches en matières organiques.

4) ENTRETIEN - L'entretien est celui du carmographe (voir ci-dessus). Le circuit gazeux est plus simple (pas de pièges) mais on contrôlera tout aussi régulièrement et soigneusement l'absence de fuites et de colmatages.

XVIII - COMPOSES SOUFRES

A - PYRITE

B - GYPSE ET JAROSITE

L'étude des sols salés de mangrove a amené le laboratoire à analyser différentes formes de soufre. Nous avons ainsi déterminé pendant plusieurs années l'hydrogène sulfuré, les sulfures solubles et le soufre élémentaire sur des sols fraîchement prélevés. Actuellement nous ne déterminons plus que les sulfates solubles (voir extrait aqueux) la pyrite, le gypse et la jarosite et naturellement le soufre total (voir sulmhograph). Ces techniques ont été exposées dans "La détermination du Soufre et de ses composés au laboratoire ORSTOM de DAKAR". C. MARIUS - C. PAYCHENG - J. LOPEZ - Octobre 1976. Publication interne ORSTOM. Nous rappellerons ici la méthode de dosage de la pyrite et celle du gypse et de la jarosite.

A - PYRITE

1 - PRINCIPE - La détermination de la pyrite, FeS_2 , s'effectue sur le sol frais ou lyophilisé. Elle consiste à extraire au soxhlet par l'acide chlorhydrique les composés de fer non pyritique, puis, par l'acide nitrique, le fer pyritique. Le fer de la pyrite est dosé sur ce dernier extrait par colorimétrie automatique (voir Technicon).

2 - REACTIFS -

- acide chlorhydrique 20 % . Diluer 532 ml d'HCl concentré (37,6 %) à 1 li- avec de l'eau.
- acide nitrique concentré (53 % ou mieux 65 %)
- dithionite de sodium.

3 - MODE OPERATOIRE - Peser 5 g de sol frais ou lyophilisé. Les mélanger à environ 2 g de sable. Prendre un tube de verre de 2,5 cm de diamètre et de 7 cm de long, ouvert aux deux extrémités. Mettre au fond du tube un tampon de laine de verre ; placer dessus environ 0,5 cm de sable. Introduire le mélange échantillon-sable. Mettre de nouveau 0,5 cm de sable puis un tampon de laine de verre et enfin 1 g environ de dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$. Faire un témoin avec seulement 0,5 g de sable.

Monter les soxhlets :

- 150 ml d'HCl 20 % avec des morceaux de pierre ponce dans le ballon de 250 ml
- le tube de verre dans l'extracteur. Brancher les réfrigérants et chauffer 15 heures à reflux. Retirer les tubes et les laver (avec leur contenu) sur une fiole à vide jusqu'à ce que les eaux de lavage aient un pH de 4 à 5 (papier). Laver la verrerie. Remonter les soxhlets et faire une seconde extraction de 15 heures avec 150 ml de NO_3H concentré. Ne pas oublier la pierre ponce et les réfrigérants. Arrêter au bout de 15 heures, laisser refroidir, faire descendre d'un jet de pissatte le contenu de l'extracteur dans le ballon. Vider le ballon dans des fioles jaugées de 250 ml. Rincer les tubes en recueillant les eaux de lavage dans les fioles. Ajuster à 250 ml. Prélever 50 ml de cette solution dans des béchers de 100 ml. Evaporer à sec sur plaque chauffante. Reprendre avec 25 ml environ d'HCl 1 % . Mettre dans une fiole jaugée de 50 ml et ajuster avec HCl 1 % . Diluer en fonction de la concentration de la gamme. Doser colorimétriquement au Technicon à l'orthophénanthroline.

4 - CALCULS - Si x est la quantité de Fe_2O_3 en $\mu\text{g/ml}$ d'extrait déduite de la colorimétrie et de la courbe étalon et s'il n'y a pas eu de dilution :

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,005 x$$

et

$$S \% \text{ de la pyrite} = 8 X \% \text{Fe}_2\text{O}_3$$

5 - REMARQUES - L'extraction en soxhlet (15 heures) se fait la nuit. Le maximum de précautions sera pris pour éviter d'excessives corrosions par les vapeurs acides (aération du local) et les incidents (coupure d'eau des réfrigérants).

- Si l'extrait est riche en fer, l'évaporation de l'acide nitrique et la reprise par HCl 1 % n'est pas nécessaire. Une dilution à l'eau au 1/20 (ou plus) de l'extrait autorise son passage directement en milieu nitrique au Technicon; le signal devra naturellement être assez grand pour être interprétable. L'expérience a montré qu'il n'y avait pas de différences entre une gamme de fer en milieu HCl 1 % et une gamme en milieu HNO_3 2 %. Ne pas oublier de tenir compte de la dilution dans les calculs.

- Le résultat est exprimé en Soufre par rapport au sol frais. L'humidité devra être connue si on veut exprimer le résultat par rapport au sol sec.

B - GYPSE ET JAROSITE

1 - PRINCIPE - On dissout dans une solution de carbonate basique le gypse CaSO_4 et la jarosite $\text{KFe}_3 (\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

On dissout le gypse dans une solution de chlorure de sodium.

On dose le sulfate dans ces deux extraits soit par gravimétrie soit par néphélométrie (voir ces dosages dans le chapitre eaux et extraits aqueux).

On calcule la jarosite par soustraction entre les deux résultats.

2 - REACTIFS -

- solution de carbonate et de chlorure de sodium : 10 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 58,5 g de NaCl pour 1 litre.
- solution N de chlorure de sodium : 58,5 g de NaCl pour 1 litre
- eau régale : 1 parties de HNO_3 + 2 partie de HCl
- acide chlorhydrique environ N : 20 ml HCl concentré dilués avec de l'eau à 250 ml.

3 - MODE OPERATOIRE

a) Gypse + Jarosite

- Peser 5 g d'échantillon sec broyé à 200 μ dans un bécher de 100 ml
- Ajouter 50 ml de solution de carbonate et de chlorure de sodium
- Couvrir d'un verre de montre et mettre au bain marie à environ 90°C pendant 6 heures
- Centrifuger à 3 000 tours/minute pendant 15 minutes
- Récupérer le surnageant dans une fiole de 100 ml
- Laver le culot avec 25 ml de solution N de NaCl
- Centrifuger et mettre le surnageant dans la fiole précédente qu'on ajuste à 100 ml à l'eau distillée.

b) Gypse

- Peser 5 g d'échantillon sec broyé à 200 µ dans un tube à centrifuger de 100 ml
- Ajouter, à la pipette, 50 ml de solution N de chlorure de sodium
- Fermer avec un bouchon et agiter 4 heures sur l'agitateur rotatif
- Laisser reposer et centrifuger à 3 000 tours/minute pendant 15 minutes.

4 - DOSAGE ET CALCUL

a) par gravimétrie - Prélever une aliquote des extraits et précipiter les sulfates par le chlorure de baryum. Voir cette technique dans le chapitre eaux et extraits aqueux. Si P est en mg le poids du précipité de sulfate de Baryum obtenu, nous avons :

- pour une prise de 5 g amené à 100 ml et la précipitation effectuée sur une aliquote de 50 ml

$$S \% = P \times 0,055$$

- pour une prise de 5 g amené à 50 ml et la précipitation effectuée sur une aliquote de 25 ml

$$S \% = P \times 0,055$$

b) par néphélométrie. Prélever une aliquote de 25 ml dans un bécher de 100 ml. Ajouter 3 ml d'eau régale. Porter à sec. Ajouter de nouveau 3 ml d'eau régale ; porter à sec. Ajouter une dernière fois 3 ml d'eau régale et porter à sec. Ajouter 10 ml d'eau et 2 ml d'acide chlorhydrique environ N. Chauffer doucement pour dissoudre. Ajouter de l'eau et transvaser dans une fiole de 100 ml en filtrant et en lavant le filtre. Ajuster à 100 ml. Prélever 25 ml de cette solution dans une fiole de 50 ml pour effectuer la néphélométrie comme indiqué dans le chapitre eaux.

Si x est la concentration en meq/l de $SO_4^{=}$ déduite de la courbe étalon

pour le gypse et la jarosite S% = 2,56 x

pour le gypse seul S% = 1,28 x

$$S\% \text{ jarosite} = S\% \text{ gypse} + \text{jarosite} - S\% \text{ gypse}$$

5 - REMARQUE - Ces extractions ne sont pas strictement selectives ; on comptabilise avec le gypse d'autres sulfates solubles.

XIX - BASES ECHANGEABLES

1) PRINCIPE - Les cations échangeables du sol sont déplacés par percolation avec une solution normale d'acétate d'ammonium à pH 7,0. Les bases extraites sont dosées spectrophotométriquement par absorption atomique et par émission de flamme.

2) REATIFS - Acétate d'ammonium N tamponné à pH = 7,0. Dans une bonbonne de 30 litres, mettre 10 litres d'eau déminéralisée, 1,500 l d'acide acétique p.a. et 1,900 l d'ammoniaque p.a.. Compléter au repère 25 litres avec de l'eau.

- ou bien, peser 1,925 kg d'acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pour 25 litres.

Vérifier au pHmètre que le pH = $7 \pm 0,1$. L'ajuster si nécessaire soit avec de l'acide acétique (si pH > 7) soit avec de l'ammoniaque (si pH < 7).

3) MODE OPERATOIRE -

- Peser 20 g de terre fine dans un bécher de 250 ml
- Ajouter 50 ml environ d'acétate d'ammonium. Agiter et laisser en contact une nuit.
- Filtrer le lendemain sur filtre lent (bleu) en recueillant le filtrat dans une fiole de 250 ml. Poursuivre la percolation par fractions successives de 50 ml d'acétate qu'on met dans le bécher en contact avec le sol pendant 30 minutes ; agiter et filtrer.
- A la dernière fraction, verser la terre contenue dans le bécher sur l'entonnoir en rinçant le bécher. Ajuster à 250 ml avec de l'acétate. Remettre le filtre contenant le sol dans le bécher pour la mesure de la Capacité d'Echange T.
Faire un blanc.

4 - DOSAGES - CALCULS - Les dosages sont effectués par émission de flamme pour le sodium et le potassium et par absorption atomique pour le magnésium et le calcium (voir le chapitre correspondant). Les gammes étalons utilisées sont celles servant au dosage de l'eau ; elles contiennent toutes du lanthane (0,4 %) en milieu chlorhydrique (1 %) et sont établies en milliéquivalents par litre.

Aussi devra-t-on ajouter du Lanthane aux extraits. En général des dilutions sont nécessaires et on utilisera, pour les dilution 1/10, le diluteur automatique avec une solution 0,4 % Lanthane et 1 % acide chlorhydrique ; le milieu dosé se trouve alors très voisin de celui des gammes.

Le résultat est en milliéquivalents par litre d'extrait. On doit le multiplier par la dilution puis par 1,25 pour obtenir la quantité de milliéquivalents dans 100 g de sol.

5 - REMARQUES - Si, exceptionnellement la concentration en bases échangeables est faible et qu'une dilution ne se justifie pas, on ajoutera directement dans le godet de dosage 3 gouttes d'une solution concentrée de Lanthane (20 %). On se trouve ainsi dans un milieu proche de celui des gammes pour une dilution négligeable.

L'acétate d'ammonium a un effet légèrement dépressif sur le seul dosage du magnésium ; cette interférence est supprimée si l'échantillon est dilué 10 fois avec une solution de Lanthane, ce qui est généralement le cas.

Les sels d'un sol salé sont partiellement mis en solution lors de la percolation. S'ils ont été dosés par ailleurs on peut les retrancher. On peut aussi doser, sur l'extrait, les ions chlorures et sulfates (associés aux sels solubles) et les retrancher à la somme des bases échangeables. On peut enfin doser les bases échangeables sur un sol débarrassé de ses sels par agitation dans l'eau (extrait 1/10). L'interprétation des résultats reste toujours délicate.

Des restrictions semblables sont à faire pour les sols calcaires. D'une façon générale, le pH des solutions de percolation devrait s'aligner sur celui du sol.

XX - CAPACITE D'ECHANGE
(VALEUR T)

1) PRINCIPE - La Capacité d'Echange correspond à la quantité totale de cations que le complexe d'échange du sol peut fixer. On la détermine en saturant le sol en calcium, puis en déplaçant ce calcium par du potassium. Elle s'exprime en milliéquivalents dans 100 g de sol. Le dosage du calcium se fait par complexométrie et celui du chlorure (qui correspond à la quantité de calcium non fixé au sol) par colorimétrie (Technicon) ou par coulométrie (Chlorocompteur MARIUS).

2) REACTIFS -

- Chlorure de calcium N tamponné à pH = 7. Diluer 300 ml de triéthanolamine pure dans 1 litre d'eau et ajouter 100 ml d'acide nitrique p.a. Transvaser dans une bonbonne de 20 litres. Par ailleurs peser 1,470 kg de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pur dans un erlen de 6 litres. Ajouter de l'eau pour dissoudre le chlorure par fractions successives en transvasant chaque fois dans la bonbonne de 20 litres. Compléter à 20 litres. Ajuster le pH par addition d'acide nitrique (si pH >7) ou de triéthanolamine (si pH < 7).

- Chlorure de calcium N/10. Peser 147 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pur dans un erlen. Ajouter de l'eau et dissoudre. Amener à 20 litres dans une bonbonne (on peut également utiliser le chlorure de calcium N précédent en le diluant 10 fois).

- Nitrate de Potassium N. Peser 3,030 kg de KNO_3 pur dans un erlen de 6 litres. Ajouter de l'eau pour dissoudre le nitrate par fractions successives en transvasant chaque fois dans une bonbonne, jusqu'à 30 litres.

- Soude 5 N. 200 g de NaOH pur par litre.

- Calcéine. Dans 100 ml de soude 0,1 N (0,4 g/100 ml) dissoudre 0,2 g de calcéine et 0,1 g de thymol-phtaléine.

- EDTA (complexon III) 0,02 N. Peser 7,442 g (pour 2 litres) du sel de sodium de l'acide éthylènediamine tétracétique. Ajuster à 2 litres.

- Solution étalon de Calcium 0,02 N. Attaquer 1,001 g de CaCO_3 pur et séché à 105°C par 2 ml d'HCL pur. Ajuster à 1 litre.

3 - MODE OPERATOIRE - Dans un bécher de 250 ml contenant le papier filtre et le sol récupéré à la fin de la percolation des bases échangeables (ou 20 g de terre fine si les bases échangeables n'ont pas à être analysées), verser 100 ml de solution de chlorure de calcium N. Agiter, laisser en contact une nuit. Filtrer sur filtre moyen (blanc) ; le filtrat est envoyé à l'évier. Remettre en contact avec 100 ml de chlorure de calcium N, agiter, attendre 30 minutes, filtrer et répéter encore trois fois cette opération.

Rincer en percolant avec la solution de chlorure de calcium N/10 (4 fois 50 ml) agiter, laisser décanter, filtrer. Laisser le filtre s'essorer.

Remettre le filtre et son contenu dans le bécher avec 100 ml de nitrate de potassium N. Agiter. Laisser en contact une nuit. Filtrer sur filtre moyen (blanc) en recueillant le filtrat dans une fiole de 500 ml. Après avoir filtré les 100 ml, opérer par nouvelles fractions de 100 ml ; agiter, laisser décanter, filtrer, etc... jusqu'à recueillir 500 ml de filtrat. Si le filtre se colmate, l'enlever de l'entonnoir, le mettre avec son contenu dans le bécher et poursuivre la manipulation avec un nouveau filtre. Faire un blanc.

4 - DOSAGES - On veut déterminer le calcium fixé au sol ; on dosera pour cela le calcium total présent dans l'extrait et on lui retranchera la quantité de chlorure qui équivaut à l'excès de calcium non fixé au sol et imprégnant les papiers filtres, le sol, etc... Le calcium est dosé par complexométrie. Le chlorure le sera soit par colorimétrie (voir Technicon) soit par coulométrie (voir chlorocompteur).

a) Etalonnage de l'EDTA. Prélever à la pipette 10 ml de solution de calcium exactement 0,02 N ; ajouter approximativement 20 ml d'eau, 5 ml de soude 5 N, 3 gouttes de calcéine. Dosé par EDTA en agitant ; l'indicateur coloré passe du vert fluorescent au violet. Soit V ml la descente de burette. La normalité exacte N de l'EDTA sera :

$$N = \frac{10 \times 0,02}{V}$$

b) Dosage des extraits - On prélève à la pipette 25 ml de solution à doser dans un erlen de 200 ml. On ajoute approximativement 25 ml d'eau, 5 ml de soude 5 N, 3 gouttes de calcéine et on dose par EDTA jusqu'au violet en agitant (agitation magnétique). Soit x ml le volume d'EDTA de normalité N nécessaire. Le nombre de milliéquivalent de Calcium contenu dans 100 g de sol sera :

$$\text{meq Ca}^{++} = x \times 100 N$$

$$(\text{si } N = 0,02 \quad \text{meq Ca}^{++} = 2 x)$$

c) Dosage des chlorures. Le dosage des chlorures au Chlorocompteur ou au Technicon nous donne le nombre de milliéquivalents de Chlorure contenu dans 100 g de sol.

d) Calcul - La Capacité d'échange vaudra :

$$T_{\text{meq}/100 \text{ g}} = \text{meq Ca}^{++} - \text{meq Cl}^{-} - (\text{meq Ca}^{++} - \text{meq Cl}^{-}) \text{ blanc.}$$

5 - REMARQUES - La prise d'essai servant au dosage du calcium sera choisie pour que la descente de burette (burette Metrohm) soit raisonnable (5 à 10 ml)

- Le taux de saturation est :

$$S \% = \frac{\text{Somme des bases échangeables}}{\text{Capacité d'échange}} \times 100$$

XXI - FER TOTAL

1) PRINCIPE - Le sol est attaqué par l'acide chlorhydrique à chaud. Le fer est dosé colorimétriquement (Technicon) après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée.

2) REACTIFS -

Acide chlorhydrique concentré p.a.

Acide chlorhydrique dilué au 1/10

Eau oxygénée électro 110 volumes

Eau oxygénée électro 10 volumes (9 ml d'H₂O₂ 110 v à 100 ml)

3) MODE OPERATOIRE - Peser 1 g de sol broyé à 200 microns dans un erlen de 100 ml. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir d'un petit entonnoir contenant une bille de verre. Attaquer à chaud sur plaque chauffante à reflux durant 2 heures. Rincer l'entonnoir avec de l'eau chaude. Laisser refroidir. Ajouter environ 20 ml d'acide chlorhydrique 1/10 et 5 ml d'eau oxygénée électro 10 volumes. Porter lentement à ébullition.

Filter sur filtre lent (bleu) en lavant à l'eau bouillante sur une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter 8 ml d'acide chlorhydrique concentré, ajuster à 100 ml avec de l'eau. Faire un blanc.

4 - DOSAGE - CALCUL. Le dosage est effectué par colorimétrie à l'orthophénantroline (voir Technicon). Si x mg / l est la quantité de Fe₂O₃ contenue dans la solution

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,01 x$$

Tenir compte des dilutions éventuelles (à l'eau).

5) REMARQUES - L'attaque chlorhydrique n'est pas toujours parfaitement totale ; l'attaque triacide (voir ci-dessous) donne généralement des résultats supérieurs.

Avec un peu d'habitude on peut estimer les dilutions à effectuer avant le passage à l'autoanalyseur en observant la coloration plus ou moins jaune du filtrat (chlorure ferrique).

Le fer ferreux peut être dosé sur le sol frais. Prélever environ 1 g de terre fraîche ; les mettre en contact avec 50 ml d'AlCl₃ 0,5 % (5 g/litre). Agiter. Conserver à l'obscurité 48 heures. Centrifuger et filtrer le liquide surnageant à l'abri de la lumière. Doser colorimétriquement au Technicon. Recueillir la terre, la sécher à l'étuve et la peser pour pouvoir rapporter la quantité de fer ferreux à 100 g de sol sec. (VIZIER cahier Pédologie Vol. VII n° 3 - 1969 p. 435).

XXII - FER LIBRE
METHODE ENDREDY

1) PRINCIPE - Le fer libre est extrait par action du réactif de TAMM sous rayonnement ultra violet. Le dosage est effectué par colorimétrie au Technicon.

2) REACTIFS :

Réactif de TAMM - Dissoudre 126,1 g d'acide oxalique p.a. $C_2O_4H_2, 2H_2O$ et 249 g d'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2 C_2O_4, H_2O$ à 10 litres.

Eau régale : 2 parties d'acide chlorhydrique concentré p.a.
1 partie d'acide nitrique concentré p.a.

Acide chlorhydrique N : 83,3 ml/l d'acide chlorhydrique concentré p.a.

Eau oxygénée électro 110 volumes.

3) MODE OPERATOIRE - Peser 0,5 g de sol broyé à 200 microns dans un cristalliseur de 100 ml. Y introduire 100 ml de réactif de TAMM. Exposer 2 heures aux rayons ultra violets (armoire à UV).

Transvaser en fiole de 200 ml. Ajuster avec de l'eau déminéralisée. Agiter et laisser décanter.

Pipeter 50 à 100 ml en fonction de la concentration en fer estimée par la coloration. Les introduire dans un bécher de 100 ml et évaporer à sec.

Reprendre par 10 ml d'eau régale. Amener à sec. Rincer les parois du bécher avec de l'eau oxygénée électro 110 ml. Evaporer à sec.

Reprendre par 10 ml d'acide chlorhydrique N. Transvaser en fiole de 100 ml. Ajuster à l'eau.

4) DOSAGE - CALCUL - Le dosage est effectué par colorimétrie à l'orthophénantroline (voir Technicon). Si x mg/l est la quantité de Fe_2O_3 contenue dans la solution.

pour une prise d'essai de 100 ml % $Fe_2O_3 = 0,04 x$

pour une prise d'essai de 50 ml % $Fe_2O_3 = 0,08 x$

Tenir compte des dilutions éventuelles.

5) REMARQUES - Le fer libre peut aussi être dosé par la méthode DEB.

La quantité de fer libre est nécessairement inférieure (ou égale) à celle du fer total.

XXIII - PHOSPHORE TOTAL

1) PRINCIPE - L'échantillon de sol est attaqué par l'acide nitrique concentré. Le phosphore est dosé par colorimétrie automatique du phosphomolybdate réduit par l'acide ascorbique.

2) REACTIFS

- Acide nitrique concentré p.a
- Acide sulfurique normal (30 ml d'acide sulfurique concentré pour 1 litre).

3) MODE OPERATOIRE - Peser 1,000 g de sol broyé à 200 microns et les introduire dans un erlen de 100 ml. Ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré. Couvrir d'un entonnoir et d'une bille de verre. Porter à ébullition sur plaque chauffante pendant 5 heures. Transvaser le contenu dans un bécher de 100 ml. Rincer avec le minimum d'eau déminéralisée et évaporer lentement à sec sur plaque chauffante douce. Reprendre le résidu par environ 50 ml d'acide sulfurique normal en chauffant quelques minutes à 70° C pour redissoudre les phosphates. Filtrer sous filtre lent (bleu) et recueillir dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajuster en rinçant le bécher et le filtre avec de l'acide sulfurique normal. Faire un blanc.

4 - DOSAGE ET CALCUL - Le dosage s'effectue par colorimétrie (voir Technicon). Si on a x mg/l de P₂O₅ dans le filtrat

$$P_2O_5 \text{ ‰} = 0,1 x$$

Tenir compte des dilutions éventuelles.

XXIV - PHOSPHORE ASSIMILABLE
METHODE OLSEN MODIFIEE

1) PRINCIPE - Le phosphore assimilable est extrait du sol par une solution de bicarbonate de sodium et de fluorure d'ammonium tamponnée à pH = 8,5. Le phosphore est dosé par colorimétrie du phosphomolybdate réduit par l'acide ascorbique.

2) REACTIFS

- Solution d'extraction : 210,05 g de bicarbonate de sodium p.a CO_3HNa

+ 4,500 litres d'eau

+ 92,60 g de fluorure d'ammonium p.a FNH_4

Amener le pH à 8,5, sous pH mètre, avec de la soude environ 2 N (40 g de NaOH pour 500 ml d'eau)

Cette solution se conserve un mois en flacon plastique. Vérifier le pH.

- Acide sulfurique concentré p.a

3) MODE OPERATOIRE - Peser 1,000 g de sol broyé à 200 microns dans un tube de centrifugeuse en plastique de 100 ml. Introduire 50 ml à la pipette de la solution d'extraction. Boucher le tube et agiter sur agitateur rotatif pendant 1 heure. Déboucher sans rincer le bouchon et centrifuger 5 minutes à 4.500 tours. Prélever à la pipette 20 ml de la solution surnageante et les mettre dans un tube à centrifuger en plastique de 50 ml. Ajouter goutte à goutte avec précaution (attention aux projections) 0,5 ml de H_2SO_4 concentré en agitant pour laisser se dégager le CO_2 .

Laisser flocculer les éventuelles matières organiques pendant une nuit.

Filtrer sur filtre lent (bleu) posé à sec sur un entonnoir sec et recueillir dans un flacon de polyéthylène sans laver.

4) DOSAGE - CALCUL - Le dosage s'effectue par colorimétrie au Technicon. Si on a x mg/l de P_2O_5 dans le filtrat

$$\text{P}_2\text{O}_5\text{‰} = 0,05 \times$$

Tenir compte des dilutions éventuelles.

5) REMARQUES - D'autres méthodes d'extraction existent pour le phosphore assimilable. Elles donnent pour les sols habituellement traités au laboratoire, des résultats plus faibles. On peut citer :

- la méthode de Truog où l'extraction est faite à l'acide sulfurique 0,002 N à pH 3.

- la méthode Olsen (non modifiée) où la solution d'extraction ne contient que du bicarbonate de sodium.

XXV - ANALYSE TRIACIDE

1) BUT DE L'ANALYSE - L'analyse triacide inventée par HARRISON pour l'étude des latérites est devenue analyse des éléments totaux alors que son but essentiel est de déterminer les rapports moléculaires $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Cette méthode est cependant acceptable pour les sols évolués et les argiles ; elle ne l'est plus pour les échantillons humifères, les sols contenant plus de 70 % de quartz et les sols très calcaires (10 %).

On détermine successivement :

- l'humidité à 105° par pesées
- la perte au feu à 1000° (eau de constitution, matière organique, carbonates) par pesées
- le résidu total d'attaque (quartz + minéraux insolubles) par pesées
- la silice colloïdale (supposée provenir des silicates hydratés solubles) par gravimétrie
- le fer, l'aluminium et le titane par colorimétrie au technicon
- le manganèse, le calcium, le magnésium par absorption atomique
- le sodium et le potassium par émission de flamme.

2) HUMIDITE ET PERTE AU FEU - Dans un creuset préalablement stabilisé à 1000° et taré (P), peser 2 à 3 g de sol broyé à 200 microns (P1)

- Sécher à l'étuve à 105° C une nuit. Refroidir en dessiccateur et peser (P2).
- Mettre au four à moufle et calciner à 1000° C pendant 4 heures.
- Refroidir en dessiccateur et peser P3.

$$H \text{ \% humidité} = \frac{(P_1 - P_2) 100}{P_1 - P} = \% \text{ H}_2\text{O}^-$$

$$P \text{ \% perte au feu} = \frac{(P_2 - P_3) 100}{P_2 - P} = \% \text{ H}_2\text{O}^+$$

Du chiffre humidité H on déduit le poids p de sol séché à l'air à peser de façon à mener l'analyse sur 1,000 g de sol séché à 105°.

$$p = \frac{100}{100 - H}$$

3) ATTAQUES

Réactifs - mélange sulfonitrique : 1 partie H_2SO_4 concentré p.a
 + 1 partie HNO_3 concentré p.a
 - acide chlorhydrique concentré p.a

1° attaque - Peser p grammes de sol séché à l'air et broyé à 200 microns. L'introduire dans un bécher de 250 ml.

- Ajouter 25 ml de mélange sulfonitrique, porter sur plaque chauffante tiède, ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique.

- Couvrir d'un verre de montre et chauffer plus fort. Lorsque les vapeurs rousses ne se dégagent plus, rincer et ôter le verre de montre.
- Pousser le chauffage à fond et venir à sec (fin des fumées blanches).

2° attaque - Laisser refroidir et ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique. Couvrir d'un verre de montre et chauffer pour désagréger le résidu d'attaque. Ajouter 25 ml de mélange sulfonitrique et poursuivre comme pour l'attaque précédente.

Frittage - Quand le contenu du bécher est venu à sec ajouter une pincée de nitrate d'ammonium p.a et quelques ml d'acide nitrique. Couvrir et chauffer jusqu'à désagrégation complète. Découvrir et venir à sec sur plaque douce (100° environ) ; maintenir cette température au moins une heure.

Reprise - Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, couvrir et chauffer doucement jusqu'à désagrégation. Ajouter alors 50 ml d'eau distillée et chauffer plusieurs heures sans bouillir. Laisser refroidir.

Filtration - Filtrer sur filtre lent (bleu) en recueillant dans une fiole jaugée de 250 ml. Laver avec HCl 10 % chaud jusqu'à disparition des taches jaunes de fer sur le filtre, puis avec HCl 10 % froid. Ajuster à 250 ml après refroidissement.

4) SILICE - Le filtre contient l'insoluble et la silice des silicates. On le lave avec 100 à 120 ml de soude 2 % à 80° C par portions de 5 ml pour dissoudre la silice. On recueille dans un bécher. On lave ensuite deux fois le filtre avec HCl 1 % puis 3 fois à l'eau distillée et on met directement dans le bécher 10 ml d'HCl concentré pour précipiter la silice. On évapore doucement le contenu du bécher sur plaque douce (attention aux projections) puis on chauffe plus fort pendant 2 heures.

Reprendre par 2 ml d'HCl concentré et 50 ml d'eau. Chauffer pour dissoudre le chlorure de sodium. Filtrer sur filtre lent sans cendre, laver avec HCl 1 %, puis une fois à l'eau distillée. Le filtrat est jeté.

Le filtre et son contenu sont mis dans un creuset de porcelaine stabilisé et taré (p). Calciner au four à moufle à 100° C pendant 2 heures. Si p' est le poids du creuset et du contenu du filtre après calcination

$$\% \text{ SiO}_2 = (p' - p) \times 100$$

- Remarques - p' et p sont exprimés en grammes
- la silice calcinée doit être blanche.

5) RESIDU - Le résidu insoluble est resté sur le premier filtre. On le place dans un creuset de porcelaine stabilisé et taré (p₁). Calciner au four à moufle à 1000° C pendant 2 heures. Si p'₁ est le poids du creuset et du contenu du filtre après calcination

$$\% \text{ résidu} = (p'_1 - p_1) \times 100$$

- Remarques - p'₁ et p₁ sont exprimés en grammes.
- le résidu peut présenter un intérêt analytique et être soumis à une attaque fluorhydrique.

6) FER - ALUMINIUM - TITANE - Ces éléments sont dosés sur le contenu de la fiole de 250 ml par colorimètre au Technicon. Pour le fer avec l'orthophé-
nantroline. Pour l'aluminium avec l'eriochromocyanine. Pour le titane avec
l'eau oxygénée.

On multiplie les résultats lus en mg/l sur la courbe étalon par
0,025 pour obtenir le % de Fe_2O_3 , d' Al_2O_3 et de TiO_2 . On tiendra naturellement
compte des dilutions éventuelles.

7 - MANGANESE - CALCIUM - MAGNESIUM - Ces éléments sont dosés sur le contenu
de la fiole de 250 ml par absorption atomique (voir chapitre correspondant)
en milieu lanthane. On ajoute à 20 ml de la solution, 1 ml de lanthane 20 %.
En tenant compte de cette dilution on aura :

Pour le manganèse si x est le résultat lu sur la courbe étalon
exprimée en mg/l de MnO :

$$\% MnO_2 = 0,0323 x$$

Pour le calcium si x est le résultat lu sur la courbe étalon
exprimée en meq/l de calcium :

$$\% CaO = 0,735 x$$

Pour le magnésium si x est le résultat lu sur la courbe étalon
exprimée en meq/l de magnésium :

$$\% MgO = 0,525 x$$

8) POTASSIUM - SODIUM - Ces éléments sont dosés sur le contenu de la fiole
de 250 ml par émission de flamme (voir chapitre correspondant).

Pour le potassium si x est le résultat lu sur la courbe étalon
exprimée en meq/l de potassium

$$\% K_2O = 1,175 x \text{ s'il n' a pas de dilution.}$$

Pour le sodium si x est le résultat lu sur la courbe étalon
exprimée en meq/l de sodium

$$\% Na_2O = 0,775 x \text{ s'il n'y a pas de dilution.}$$

9) BILAN - CALCULS - Si l'analyse a été correctement menée :

$$\begin{aligned} &\%H_2O^+ + \%SiO_2 + \% \text{ résidu} + \%Fe_2O_3 + \%Al_2O_3 + \%TiO_2 + \%MnO_2 + \%CaO + \%MgO \\ &+ \%Na_2O + \%K_2O = 100 \quad \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 2 \end{aligned}$$

Cette equation ne sera pas vérifiée pour les sols salés. En effet
elle ne tient pas compte de la présence dans ces sols des composés $NaCl$, $CaSO_4$,
etc... Elle compte les ions Na^+ , Ca^{++} etc... comme s'ils étaient sous la
forme Na_2O , CaO , etc...

L'analyse triacide a pour but essentiel de déterminer les rapports
moléculaires.

Sachant que

$\%SiO_2 \times 0,0166 = \text{molécules de } SiO_2$

$\%Fe_2O_3 \times 0,0063 = \text{molécules de } Fe_2O_3$

$\%Al_2O_3 \times 0,0098 = \text{molécules d}'Al_2O_3$

on calculera les rapports moléculaires caractéristiques

SiO_2 / Al_2O_3 et $SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$

Ces calculs ont été programmés sur la calculatrice H.P. (voir chapitre correspondant).

10) REMARQUE - Cette manipulation est longue et il est pratique pour gagner du temps et pour éviter des nuisances dans le laboratoire, essentiellement lors de l'évaporation de l'acide sulfurique, d'effectuer les attaques en dehors des heures de service (simple surveillance temporaire aux temps forts de la manipulation).

XXVI - EXTRAITS AQUEUX
DES SOLS SALES

1) BUT DE LA MANIPULATION - Près de la moitié des sols confiés au laboratoire pour y être analysés sont des sols salés. Il faut pour déterminer les sels solubles de ces sols, les extraire à l'eau. Plusieurs types d'extraction sont possibles : pâte saturée ou agitation du sol avec de l'eau dans un rapport sol/eau variable, le plus souvent 1/10, 1/5 ou 1/2. Ces extraits sont clarifiés avant d'être dosés comme les eaux.

2) EXTRACTION -

- Pâte saturée - On cherche à déterminer la quantité d'eau nécessaire pour saturer en eau 100 g de sol en mélangeant lentement de l'eau au sol. On laisse cette eau dissoudre les sels et on récupère le maximum possible d'eau par centrifugation ou filtration sous vide. L'analyse de cet extrait est pédologiquement intéressante. Malheureusement la manipulation est longue et délicate et on pratique davantage les extraits 1/10, 1/5 et 1/2 en essayant de rapporter leurs résultats à ceux d'une pâte saturée.

Peser dans une capsule de porcelaine d'environ 20 cm de diamètre, à fond rond et sans bec, 200 g de terre fine séchée à l'air. Ajouter à la burette de l'eau déminéralisée en remuant avec une large spatule. L'addition d'eau doit être lente et le mélange régulier pour obtenir une pâte sans grumeaux, glissante sur les parois de la capsule, tombant en bloc et proprement de la spatule, brillante, non collante, ne rendant pas d'eau à la surface et ne se fendant pas au bout de quelques heures.

Noter le volume d'eau nécessaire et le rapporter à 100 g de sol.

Pratiquer au centre de l'échantillon un trou où l'eau pourrait se rassembler si on en a mis de trop. Si c'est le cas laisser s'évaporer le surplus. Si inversement le sol se fendille ou se casse, il faut rajouter de l'eau. Couvrir la capsule d'un morceau de papier Joseph bien imbibé d'eau pour éviter le séchage du sol. Attendre une heure ; veiller à ce que le papier reste humide. Centrifuger et filtrer ou, si la centrifugation ne permet pas de retirer l'extrait saturé (sols sableux), filtrer sous vide sur buchner et centrifuger si le filtrat n'est pas clair. Ne pas mouiller les filtres.

La nature du sol modifie la manipulation ; un sol argileux se met mieux en solution ; un sol sableux est plus cassant, le "trou" ne tient pas mais la manipulation est plus rapide. Le volume d'eau varie beaucoup d'un sol argileux à un sol sableux. Il est important de bien pétrir la pâte pour favoriser la dissolution des sels.

- Extraits non saturés - Ils sont faits dans les rapports suivants :

1/10	20 g de sol	200 ml d'eau
1/5	20 g de sol	100 ml d'eau
1/2	100 g de sol	200 ml d'eau

Le sol et l'eau déminéralisée sont introduits dans un flacon de 500 ml et agités sur un agitateur rotatif pendant 1 heure.

3) CLARIFICATION - L'extrait doit être clarifié pour être analysé ; seules les déterminations de la conductivité et du pH peuvent être faites sur des extraits troubles. Si le sol est très salé, la décantation est rapide et suffisante. Sinon on centrifugera et on filtrera. Ces opérations sont souvent laborieuses pour un résultat médiocre et on peut aider la décantation par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou de quelques grammes de sulfate d'aluminium ; le pH, les carbonates et la conductivité seront alors faits sur l'échantillon vierge, les chlorures sur l'échantillon additionné de sulfate et les sulfates sur l'échantillon additionné d'acide chlorhydrique. On se souviendra dans l'interprétation des résultats que l'addition d'acide ou de sulfate d'aluminium peut légèrement interférer sur le dosage des cations.

On remarquera cependant que si la décantation n'est pas naturellement satisfaisante, c'est que le sol est très peu ou pas salé (conductivité < 1 millimho). On peut donc s'interroger sur l'intérêt et la signification d'une telle détermination.

4) DOSAGES - On effectue sur ces extraits les mêmes dosages que sur les eaux : pH, conductivité, carbonate, bicarbonate, chlorure, sulfate, calcium, magnésium, potassium, sodium.

Les résultats sont, comme pour les eaux, exprimés en milliéquivalents par litre d'extrait ce qui permet de vérifier l'équilibre de la balance ionique. On pourra les ramener par le calcul en milliéquivalents pour 100 g de sol ; on remarquera que le chiffre est identique dans le cas d'un extrait 1/10.

On détermine également parfois sur ces extraits, le fer, l'aluminium, la silice et le phosphore. Les techniques sont exposées dans les chapitres consacrés à l'eau.

Le sol, après extrait, peut servir aux dosages des bases échangeables ; il est dans ce cas directement repris avec de l'acétate d'ammonium.

XXVII - PREPARATION ET DOSAGE
DES EAUX

1) PREPARATION - Le laboratoire ne peut pas matériellement assurer le traitement des eaux. Les eaux qui nous sont confiées sont analysées telles quelles à l'exception d'une éventuelle décantation, centrifugation ou filtration sommaire sur papier filtre lent s'il existe des matières en suspension trop importantes. Par contre certains demandeurs nous adressent des eaux préalablement filtrées sur MILLIPORE à 0,45 microns ou des eaux traitées pour la détermination de certains éléments.

2) DOSAGES - Le laboratoire n'effectue que des analyses chimiques minérales. On détermine régulièrement la conductivité avec un conductivimètre PHILIPS, le pH avec un pH mètre Tacussel, les carbonates et bicarbonates par acidimétrie sous pH mètre, les chlorures par colorimétrie au Technicon ou par coulométrie, les sulfates par gravimétrie ou par néphélométrie, le magnésium et le calcium par absorption atomique, le potassium et le sodium par émission de flamme.

Les résultats sont exprimés en milliéquivalents par litre et la balance ionique est contrôlée :

$$\text{somme des anions} = \text{somme des cations} \times \frac{1}{100} \quad \begin{array}{l} \text{conductivité en} \\ \text{micromhos} \end{array}$$

3) REMARQUES - Les eaux à analyser sont de concentrations très différentes depuis les eaux douces du fleuve Sénégal (50 micromhos) jusqu'aux eaux saumâtres des lacs salés (250.000 micromhos). Ce sont souvent des eaux d'origine marine et leur dosage nécessite de nombreuses dilutions.

D'autres éléments peuvent être déterminés. La silice, le phosphore, le fer, l'aluminium sont souvent demandés. Les méthodes (colorimétrie et absorption atomique) sont celles utilisées pour les sols (mêmes conditions opératoires) et la limite de détection est de l'ordre du mg/litre. Le fer et l'aluminium ne sont recherchés que dans les eaux acides.

Les eaux et les extraits aqueux en provenance de mangroves sont acides et contiennent des sulfates de fer et d'aluminium. La balance ionique est donc déséquilibrée au profit des anions.

XXVIII - MESURE DE LA CONDUCTIVITE
CONDUCTIVIMETRIE PHILIPS

1) PRINCIPE - L'eau conduira d'autant plus facilement le courant électrique qu'elle sera chargée en ions. La conductivité d'une eau dépend donc de la salinité de l'eau.

2) APPAREILLAGE - La mesure de la conductivité est faite à l'aide d'un conductivimètre PHILIPS PW 9501/01. D'une façon générale opérer ainsi :

- la cellule de mesure est branchée sur Kx (blindage en bas).
- les boutons poussoirs sont sur C A L et 2000 (fréquence)
- afficher dans le regard la valeur 1 - 3, en appuyant sur le bouton (au centre de l'appareil) avant de le tourner.
- mettre l'appareil sous tension. La lampe s'allume.
- si le thermomètre à résistance est en place à l'arrière, mettre le bouton "temp.com" sur A U T et le "temp. coeff" sur 2,5
- introduire la cellule dans la solution étalon KCl N/100 (0,7456 g/l) et tourner, sans appuyer, le bouton central sur 3 mmhos
- pousser la touche verte "meas" et tourner le bouton "cell const" pour lire la valeur de la conductivité à 20° soit 1,278 mmhos (12,78 sur l'échelle du bas)
- revenir sur C A L. Le chiffre indiqué par l'aiguille sur l'échelle du bas est la constante de cellule 0,72.

Effectuer les mesures en introduisant la cellule dans la solution inconnue. Appuyer sur "meas" et tourner le bouton central, sans appuyer, pour amener l'aiguille dans la partie centrale du cadran ; lire l'échelle inférieure ou supérieure du cadran selon la position du bouton central qui indique la gamme de mesure.

Rincer et essuyer l'extérieur de la cellule entre chaque échantillon. En dehors des mesures, laisser la cellule dans l'eau distillée. Pour plus de détails, voir la notice du fabricant.

remarques - Si la conductivité mesurée est inférieure à 500 μ mhos, travailler à la fréquence 200

- L'intervalle affiché dans le regard de l'appareil doit en principe encadrer la valeur de la constante de cellule utilisée. Ici nous avons une cellule PR 9510 de constante 0,72. On devrait donc afficher par le bouton central 0,3 - 1 et lire 7,2 sur l'échelle d'en haut. Mais dans ces conditions il n'est possible de mesurer des solutions que jusqu'à 30.000 micromhos. Or les eaux qui nous sont confiées sont souvent plus chargées et il est pratique de pouvoir faire une lecture directe jusqu'à 100.000 macromhos. C'est pourquoi nous avons choisi d'afficher l'intervalle 1 - 3 et de lire 7,2 sur l'échelle du bas.
- Entre deux mesures on revient sur la position C A L ce qui permet de réajuster si nécessaire la constante de cellule à sa valeur (0,72).

3) RESULTATS - INTERPRETATION - Le conductivimètre nous donne le résultat en micromhos à 20° C. Si la solution mesurée est trop chargée, une dilution devra être faite pour que la lecture soit possible. On multipliera le résultat par la dilution opérée sans oublier que le chiffre ainsi trouvé n'est plus la vraie conductivité, caractéristique physique de l'échantillon, la dilution ayant séparé des ions appariés. (Pour obtenir la vraie conductivité des échantillons très concentrés on utilisera la cellule Philips P R 9517 de constante égale à 25).

Mais le but de cette mesure est, pour le laboratoire, de connaître la concentration approximative de l'eau en ions. On sait en effet que

$$\frac{\text{conductivité en micromhos}}{100} \approx \text{somme des anions ou des cations en meq/l}$$

Il est donc préférable de libérer par dilution tous les ions (appariés) présents pour qu'ils soient tous comptés dans la mesure.

Une fois cette concentration approximative connue, on effectuera les dilutions nécessaires pour se situer dans les limites des gammes étalons. Les dilutions seront la plupart du temps des multiples de 10 (diluteur GILSON).

C. RICHARD et NGUYEN VAN CU ont relié la conductivité en micromhos à 20° à la minéralisation globale en mg/l. On multiplie la conductivité par les coefficients suivants

Conductivité à 20° (micromhos)	Coefficient
inférieur à 50	1,365
de 50 à 166	0,948
de 166 à 333	0,770
de 333 à 833	0,716
de 833 à 10.000	0,759
supérieur à 10.000	0,850

On considère généralement qu'un sol est salé si son extrait saturé a une conductivité égale ou supérieure à 7.000 micromhos ou si son extrait 1/5 est égal ou supérieur à 1.000 micromhos.

XXIX - MESURE DU PH DES EAUX
CARBONATES ET BICARBONATES

1) PRINCIPE - La mesure du pH est faite directement sur l'eau (ou sur l'extrait aqueux) par la méthode électrométrique à l'aide d'un pH mètre Tacussel TS 4/N (voir utilisation de ce pH mètre - Chapitre XII). La détermination des carbonates et bicarbonates se faisant par volumétrie en suivant potentiométriquement leur neutralisation par un acide, il est conseillé de faire la mesure du pH sur un volume précis d'eau qui pourra servir immédiatement après au dosage des carbonates.

2) MODE OPERATOIRE - Pipeter dans un bécher de 100 ml, $V = 20$ ml de l'échantillon à analyser. Poser le bécher contenant un barreau aimanté sur un agitateur magnétique. Introduire les électrodes du pH mètre et faire la lecture. La stabilisation de l'aiguille est souvent lente.

Ajouter alors à la burette, en agitant, de l'acide chlorhydrique N/100 (diluer au 1/10 de l'acide chlorhydrique N/10 obtenu à partir d'une ampoule Titrisol). Arrêter l'addition d'acide quand le pH = 8,3. Lire le volume V_1 de descente de burette. Poursuivre l'addition d'acide jusqu'à pH = 4,0, soit, depuis le début de la manipulation, un volume V_2 .

3) CALCULS - 1 ml HCl 0,01 N = 1 milliéquivalent

$$\text{donc } \text{CO}_3^{=} \text{ meq/l} = \frac{V_1 \times 0,01 \times 1000}{V \text{ prise d'essai}}$$

$$= 0,5 V_1 \text{ si } V = 20 \text{ ml}$$

$$\text{CO}_3\text{H}^- \text{ meq/l} = \frac{(V_2 - 2V_1) \times 0,01 \times 1000}{V \text{ prise d'essai}}$$

$$= 0,5 (V_2 - 2V_1) \text{ si } V = 20 \text{ ml}$$

4) REMARQUES - Dans la plupart des cas le pH des eaux qui nous sont confiées est inférieur à 8,3 et $V_1 = 0$. Ces eaux ne contiennent que des bicarbonates.

Si le pH de l'eau est inférieur à 4, nous n'avons ni carbonates ni bicarbonates. De telles eaux acides contiennent en général des sulfates de fer et d'aluminium et la balance ionique faite avec les cations majeurs habituels (Ca, Mg, K, Na) sera déséquilibrée en faveur des anions.

Il peut arriver que $2V_1 > V_2$. L'eau contient alors des hydroxydes (se reporter à Analyse de l'eau. J. RODIER, Volume 1 p 105 - 1975).

Cette analyse peut être faite avec le titreur automatique Metrohm (service de Pédologie).

XXX - DOSAGE DES SULFATES
PAR GRAVIMETRIE

1) PRINCIPE - Les sulfates sont précipités à l'état de sulfate de Baryum et pesés après filtration sur filtre sans cendre et calcination au four à moufle.

2) REACTIFS -

- acide chlorhydrique concentré p.a
- chlorure de Baryum 10 %. BaCl₂

3) MODE OPERATOIRE - Prélever dans un bécher de 100 ou 250 ml une aliquote allant de 5 à 100 ml de l'eau à analyser en fonction de la quantité présumée de sulfate (voir tableau). Ajouter de 1 à 20 ml d'HCl selon le volume d'aliquote (voir tableau) et chauffer à ébullition franche.

Ajouter goutte à goutte, en maintenant l'ébullition, de 2 à 5 ml de chlorure de Baryum 10 % (voir tableau). Maintenir l'ébullition 3 minutes. Retirer et laisser refroidir. Filtrer sur filtre bleu sans cendre. Laver le précipité à l'eau distillée chaude.

Mettre le filtre et son précipité dans un creuset de porcelaine stabilisé et taré. Laisser à l'étuve à 105°C une nuit.

Calciner au four à moufle en prenant les précautions d'usage. Maintenir 1 heure à 900°. Laisser refroidir en dessiccateur.

Peser creuset et précipité.

4) CALCULS - Si x est le poids du précipité en mg et v le volume de la prise d'essai en ml

$$\text{on a } \text{SO}_4^{2-} \text{ meq/l} = \frac{x}{v} \times \frac{2000}{233,4}$$

5) REMARQUES - Les différentes prises d'essai, de réactifs et les coefficients de calcul sont résumés dans le tableau suivant :

Conductivité de l'eau en micromhos	< 100	100 à 10000	1000 à 50000	50000 à 100000	> 100000
Prise d'essai conseillée v ml	100	50	20	10	5
HCl concentré en ml	20	10	4	2	1
BaCl ₂ 10 % en ml	5	5	2	2	2
Coefficient de calcul	0,086	0,171	0,428	0,857	1,714

Vérifier toujours, particulièrement dans le cas des échantillons riches que l'addition de BaCl_2 a été suffisante pour précipiter tous les sulfates. Il suffit d'ajouter quelques gouttes de BaCl_2 au filtrat et d'y contrôler l'absence de précipité.

On a vu (Chapitre XVIII) que le gypse et la jarosite pouvaient être dosés par cette méthode.

XXXI - DOSAGE DES SULFATES
PAR NEPHELOMETRIE

1) PRINCIPE - Les sulfates sont précipités à l'état de sulfate de baryum, mis en suspension dans une solution de gomme arabique et dosés au spectrophotomètre Jean et Constant.

2) REACTIFS

- Solution étalon de $\text{SO}_4^{=}$ à 40 meq/l : peser 870 mg de SO_4K_2 séchés à l'étuve à 105°. Les dissoudre à 250 ml dans l'eau déminéralisée.

- Solution fille de $\text{SO}_4^{=}$ à 4 meq/l. Diluer dix fois la solution précédente (20 ml amenés à 200 ml).

- Acide chlorhydrique 1/50. 10 ml d'acide chlorhydrique concentré à 500 ml
- Chlorure de Baryum 10 %. Dissoudre 50 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 250 ml d'une solution à 1 % de gomme arabique (5 g de gomme dans 500 ml d'eau, dissoudre le mieux possible et filtrer). Ajuster à 500 ml avec de l'eau déminéralisée. Cette solution ne se conserve que quelques jours.

3) GAMME - ETALON - Introduire dans 7 fioles de 50 ml

0 - 1 - 2 - 5 - 10 - 20 - 30 ml de solution de $\text{SO}_4^{=}$ à 4 meq/l

Ajouter dans chaque fiole

5 ml d'acide chlorhydrique 1/50

5 ml de chlorure de Baryum 10 %

Agiter. Compléter à 50 ml avec de l'eau distillée. Agiter et laisser reposer 15 minutes. Agiter de nouveau avant de colorimétrer à 6500 Å. Faire la lecture de la déviation. Les fioles contiennent respectivement :

0 - 0,08 - 0,16 - 0,40 - 0,80 - 1,60 - 2,40 meq/l de $\text{SO}_4^{=}$

Tracer la courbe d'étalonnage : déviation lue en fonction de la concentration.

4) MODE OPERATOIRE - Dans des fioles de 50 ml, introduire à la pipette un certain volume de la solution à analyser correspondant à environ 0,05 milli-équivalent de $\text{SO}_4^{=}$. On se basera sur les valeurs suivantes pour les eaux et les extraits aqueux de sols :

Conductivité en μmhos	< 100	100 à 1000	1000 à 5000	5000 à 10000	10000 à 50000	50000 à 100000
Volume de la prise d'essai en ml	40	20	10	5	2	1

- ajouter (si nécessaire) de l'eau distillée pour avoir un volume de 25 à 30 ml
- ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique 1/50
- ajouter 5 ml de solution à 10 % de chlorure de Baryum
- agiter
- compléter (si nécessaire) à 50 ml avec de l'eau distillée
- agiter
- laisser reposer 15 minutes
- agiter chaque échantillon avant de l'introduire dans la cuve du colorimètre. Faire la lecture à 6500 Å (voir ci-dessous l'utilisation du spectrophotomètre Jean et Constant).

5) MESURES ET CALCULS - Grâce à la courbe d'étalonnage on déduit des lectures précédentes la concentration en meq/l de SO_4^{2-} de chaque fiole

si x est cette concentration
v le volume de la prise d'essai en ml
c la concentration en sulfate en meq/l de la solution analysée

$$c = \frac{50x}{v}$$

Soit pour une prise d'essai v de 40 ml 20 ml 10 ml 5 ml 2 mm 1ml
un coefficient $\frac{50}{v}$ de 1,25 2,5 5 10 25 50

6) REMARQUES - Cette méthode est particulièrement adaptée aux eaux et extraits contenant peu de sulfates.

Si un échantillon est très riche en sulfate, il sera nécessaire de le diluer avant de faire la prise d'essai. La méthode gravimétrique pourra alors avantageusement être appliquée.

Le tableau donnant le volume des prises d'essais en fonction de la conductivité de l'eau ou de l'extrait à analyser correspond aux échantillons habituellement confiés au laboratoire. Il peut arriver que le signal obtenu soit trop fort ou trop faible. On devra recommencer la manipulation avec une prise d'essai mieux adaptée.

Cette technique est applicable au dosage du gypse et de la jarosite (chapitre XVIII).

XXXII - MODE D'EMPLOI SUCCINCT
DU SPECTROPHOTOMETRE
JEAN ET CONSTANT

1) PRINCIPE - Un faisceau de lumière monochromatique traverse alternativement la cuve contenant la solution à colorimétrer et une portion de coin photométrique. On déplace ce coin jusqu'à ce qu'il absorbe la même énergie que la cuve (position zéro du milliampèremètre). Le déplacement du coin est repéré sur le grand cadran du spectrophotomètre.

2) REGLAGE INITIAL - Brancher l'appareil par l'intermédiaire du transformateur et du stabilisateur de tension. Laisser chauffer 15 minutes. Choisir la longueur d'onde de mesure (en Å). Mettre en service la cellule correspondante. Tourner complètement à gauche le volant qui se trouve sur la face avant de l'appareil. Le bloquer et dévisser au maximum la tige arrière. Débloquer le volant.

Introduire dans un compartiment du porte cuve, une cuve contenant de l'eau ou le blanc de gamme. Faire le zéro optique en amenant à zéro l'aiguille du milliampèremètre. Faire le zéro électrique de la même façon après avoir fermé le volet (tirette de droite).

Introduire dans l'autre compartiment du porte cuve une cuve contenant le point de gamme le plus concentré. Manoeuvrer le volant pour rétablir le zéro du milliampèremètre. Après avoir bloqué le volant, visser la tige arrière pour amener l'aiguille de lecture (grand cadran) à 100 ou à sa valeur maximale. On aura ainsi la meilleure étendue de mesure. Debloquer le volant. Revenir sur la cuve contenant le blanc. Ramener le volant à gauche. Régler les zéros électrique et optique.

S'il n'a pas été possible de ramener le milliampèremètre à zéro pour le point de gamme le plus concentré, recommencer l'opération en prenant comme maximum de gamme un point moins concentré, ou utiliser des cuves moins larges. On peut également utiliser la surcharge (voir mode d'emploi détaillé).

3) MESURES - Introduire dans la cuve, dont on présentera toujours le même côté au faisceau lumineux, les divers points de gamme. Fermer convenablement le couvercle et amener le milliampèremètre à zéro par le volant. Noter la position de l'aiguille sur le grand cadran. Passer de la même façon les inconnus et les blancs. Vérifier de temps en temps les zéros et la valeur (connue) d'un point de gamme.

4) CUVES - Les manipuler avec soin sans toucher avec les doigts les faces optiques qui doivent être parfaitement propres. Essuyer les cuves avec du papier Joseph ; les nettoyer après usage ; ne pas les garder pleines de réactifs.

5) ARRÊT - Ramener le volant à gauche. Le bloquer et dévisser complètement la tige arrière. Débloquer le volant. Couper l'alimentation électrique.

Pour plus de détails, voir la notice du constructeur.

XXXIII - DOSAGE DES CHLORURES
PAR COULOMETRIE
CHLORO - COUNTER

Les chlorures sont analysés principalement dans les eaux, les extraits aqueux et les extraits des capacités d'échange. Deux méthodes sont utilisables :

- la colorimétrie au thiocyanate mercurique par l'autoanalyseur Technicon (voir le chapitre correspondant), aujourd'hui la plus pratiquée ;
- la coulométrie, moins rapide mais pratique pour un contrôle isolé. Nous allons rappeler cette méthode.

1) PRINCIPE - Un dosage coulométrique consiste à mesurer la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une réaction électro-chimique où intervient la substance à doser, ici l'oxydation des chlorures sur une anode d'argent.

2) REACTIFS -

- Solution de base : dans un bécher de 2 litres mettre 500 ml d'eau déminéralisée, 200 ml d'acide acétique, 18 ml d'acide nitrique concentré. Compléter à 2 litres. Porter à ébullition 5 minutes pour évacuer l'oxygène dissout.
- Solution de gélatine : 3 g de gélatine sont dissouts dans 250 ml d'eau ; tiédir si nécessaire. Ajouter 50 mg de thymol et 50 ml de bleu de thymol (ou thymol phtaleine sulfone) en solution à 0,1 % dans l'alcool. Compléter à 500 ml
- NaCl à 10 meq/litre. Diluer au 1/10 une solution mère à 100 meq/litre de NaCl (5,85 g par litre).

3) MODE OPERATOIRE - On utilise le chloro-counter MARIUS.

Brancher l'appareil, le mettre en service (AAN), nettoyer si nécessaire les électrodes (poudre à récurer) et remplacer l'électrode génératrice (fil d'argent de 1 mm de diamètre) si elle est trop usée.

Dans le bécher spécial de 50 ml, mettre :
20 ml de solution de base
1 ml de solution de gélatine
1 ml de solution standard de NaCl à 10 meq/litre

Placer le bécher dans le titrateur, mettre l'intensité du courant à $10 \cdot 10^{-9}$ aeq/impulsion et appuyer le bouton "agitateur". Après quelques secondes, la solution est homogène et un léger dé clic se fait entendre. Appuyer sur "titration". Le compteur se met à tourner et s'arrête quand le dosage est terminé. On arrête l'agitation en appuyant sur le bouton de droite. On remet le compteur à zéro. Ce premier résultat est sans intérêt car les produits chimiques contenaient des traces de chlorures mais la solution est maintenant prête pour les mesures.

Dans cette même solution ajouter 1 ml de NaCl à 10 meq/litre. Effectuer la titration comme ci-dessus. Faire 3 fois cette mesure et calculer la moyenne des 3 résultats (de l'ordre de 100,0).

Titrer les solutions inconnues en prélevant une prise d'essai donnant un résultat pas trop éloigné de 100,0.

On prend 1 à 2 ml pour les capacités d'échange et on se base sur la conductivité pour les eaux salées (1 ml pour une eau d'environ 1000 micromhos ; diluer en conséquence pour les eaux plus salées).

On fait 2 ou 3 mesures successives du même échantillon et on prend la moyenne (en excluant les résultats qui s'éloignent trop de cette moyenne).

On peut effectuer 7 à 8 dosages dans la même solution. Quand celle-ci est saturée, le dosage n'est plus possible. Prendre alors une solution fraîche ; ne pas oublier de faire un premier dosage à vide pour éliminer les traces de chlorures.

4) - CALCULS - Si la moyenne des impulsions est x

$$\text{Cl}^{-}\text{meq/l} = \frac{10 \times X \text{ d}}{y \times v}$$

où y est la moyenne des impulsions trouvées pour le dosage de 1 ml de solution standard.

v le volume de la prise d'essai en ml

d la dilution éventuelle.

XXXIV - DOSAGE DES EAUX
(SUITE et FIN)

L'aluminium, le fer, les nitrates, les nitrites, le phosphore, la silice, le calcium, le magnésium, le manganèse, le potassium et le sodium sont aussi dosés dans les eaux et les extraits aqueux de sols. On utilise des méthodes générales exposées dans les chapitres :

- Colorimétries à l'Autoanalyseur TECHNICON et
- Spectrophotométries par Absorption Atomique et par Emission de Flamme.

Les particularités concernant les eaux seront signalées au passage.

XXXV - DOSAGE DES VEGETAUX

1) PRÉPARATION - Les échantillons de végétaux nous sont adressés séchés et en poudre, la plupart du temps en sachets de plastique scellés. Il peut cependant être utile de sécher la poudre végétale pendant 16 heures à 70° avant de commencer l'attaque.

2) ATTAQUES - Plusieurs types d'attaque sont pratiquées au laboratoire et tiennent compte des éléments qu'on désire doser. Dans tous les cas, on attaque simultanément un échantillon témoin du Comité Inter Instituts pour s'assurer que l'opération a été correctement menée.

Attaque Kjeldahl - Lorsqu'on désire seulement doser l'azote cette attaque donne satisfaction. Opérer comme indiqué au chapitre XIII en pesant seulement 0,10 g de poudre végétale. L'attaque doit en général être prolongée plus longtemps.

Cette variante consiste à remplacer le sulfate de potassium par du sulfate de sodium et à faciliter l'oxydation par de l'eau oxygénée. On part de 0,200 g de poudre végétale. On ajoute 5 ml d'acide sulfurique concentré, 3 ml d'eau oxygénée électro 30 % et 1 g de sulfate de sodium p.a. Après attaque on ajuste à 100 ml et on centrifuge. Il est possible de doser sur cette solution l'azote, le phosphore et le potassium:

Attaque nitrique - Elle nous a paru suffisante pour le dosage du phosphore. Elle s'inspire de l'attaque des sols (dosage du phosphore total - Chapitre XXIII).

Peser 1 g de poudre végétale, les introduire dans un erlen de 100 ml avec 10 ml d'acide nitrique concentré. Couvrir d'un entonnoir et d'une bille de verre. Porter à ébullition douce sur plaque chauffante ou bain de sable jusqu'à décoloration. Transvaser le contenu dans un bécher de 10 ml. Rincer avec le minimum d'eau déminéralisée et évaporer à sec.

Reprendre à chaud avec 10 ml d'HCl 10 %. Filtrer sur filtre lent (bleu) en recueillant dans une fiole jaugée de 100 ml. Laver et ajuster à l'eau. On peut également doser sur cet extrait le potassium, le calcium, le magnésium et le sodium.

Attaque nitro perchlorique - Une telle attaque est plus complète que la précédente et sert au dosage du potassium, du calcium, du magnésium, du sodium et du phosphore. L'utilisation de l'acide perchlorique exige quelques précautions pour éviter les risques d'explosions. Deux variantes existent :

a) Après l'attaque nitrique précédente (après la décoloration) ajouter 2 ml d'acide perchlorique p.a. Attaquer doucement à chaud jusqu'à dégagement des fumées blanches. Laisser refroidir, transvaser en bécher de 100 ml. Rincer l'erlen à l'eau. Venir à sec sans ébullition. Reprendre par 10 ml d'HCl 10 %. Chauffer pour dissoudre et poursuivre comme ci-dessus.

b) Peser 1 g de poudre végétale dans un erlen de 100 ml + 8 ml d'acide nitrique concentré + 2 ml d'acide perchlorique p.a.

Couvrir d'un entonnoir et d'une bille de verre. Laisser une nuit à froid. Le lendemain attaquer doucement à chaud puis augmenter la température jusqu'à décoloration et dégagement de fumées blanches.

Bien ventiler la hotte. Ne pas dépasser 30 attaques simultanées.

Laisser refroidir et transvaser dans un bécher de 100 ml. Rincer l'erien avec le minimum d'eau. Evaporer doucement à sec sans ébullition. Reprendre le résidu par 10 ml d'acide chlorhydrique 10 %. Chauffer pour dissoudre. Filtrer sur filtre lent (bleu) dans une fiole de 100 ml. Laver et ajuster à l'eau.

Attaque par calcination : C'est la méthode de référence du Comité Inter Institut. L'attaque est donc satisfaisante pour la plupart des éléments, mais c'est une méthode longue nécessitant de surcroît des capsules de platine (en petit nombre au laboratoire).

Peser 2 g d'échantillon dans un creuset de platine. Calciner 2 heures au four à moufle à 450° en montant lentement en température. Les cendres doivent être blanches. Laisser refroidir.

Ajouter 2 à 3 ml d'eau puis 2 à 3 ml d'acide chlorhydrique concentré.

Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à apparition des premières vapeurs. Filtrer sur filtre lent sans cendres dans une fiole de 100 ml, rincer avec de l'eau chaude. Calciner le papier filtre et son contenu, remis dans son creuset pendant une demi heure à 550°.

Reprendre par 5 ml d'acide fluorhydrique. Aller à sec sur plaque chauffante douce ; reprendre par 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Filtrer sur filtre lent en joignant le filtrat à la fraction précédente. Laver à l'eau chaude. Ajuster à 100 ml.

3) DOSAGES - On dose en général dans les végétaux l'azote, le phosphore, le calcium, le magnésium, le potassium et le sodium. On dose plus rarement les autres éléments. On utilise les techniques de dosage exposées dans les chapitres

Colorimétries à l'Autoanalyseur Technicon (Azote et Phosphore)

Spectrophotométries par Absorption Atomique (calcium et magnésium) et par Emission de flamme (Potassium et Sodium).

Les particularités concernant les végétaux seront signalées au passage.

4) REMARQUES - Le dosage du carbone et du soufre au carmographe et au sulmho-graphe présente pour les végétaux les difficultés suivantes :

- combustion violente de la matière avec perte des gaz produits et risque de fissuration du four à moufle ;
- quantité importante de carbone qui conduit à des pesées peu représentatives de l'échantillon pour le dosage du carbone, et à des interférences pour le dosage du soufre.

XXXVI - L'AUTOANALYSEUR TECHNICON

1) PRINCIPE - L'autoanalyseur est une chaîne de modules reliés entre eux réalisant automatiquement les manipulations successives de l'analyse colorimétrique. Les réactions chimiques ont lieu dans un courant liquide animé d'un mouvement continu et segmenté par des bulles d'air.

Les échantillons disposés dans les godets d'un distributeur sont prélevés l'un après l'autre par une pompe péristaltique proportionnante multicanaux qui amène également, dans l'ordre désiré, les différents réactifs. Le mélange de l'échantillon et des réactifs dans des conditions constantes (temps, température) aboutit à une réaction chimique et au développement d'une coloration. L'intensité de cette coloration est mesurée dans un colorimètre et les résultats enregistrés.

Le principe repose sur le traitement absolument identique des étalons connus et des échantillons inconnus si bien qu'il n'est pas nécessaire de mener les réactions jusqu'au développement complet de la coloration.

Un rinçage est automatiquement effectué entre deux échantillons ce qui permet de séparer nettement les pics enregistrés.

1) APPAREILLAGE - La chaîne 1^o génération à notre disposition est composée de :

- stabilisateur de tension
- distributeur d'échantillons, modèle S II, avec 3 plateaux circulaires de 40 places et les cames 20 - 30 - 40 - 50 échantillons à l'heure, temps de prélèvement double du temps de rinçage.
- pompe proportionnante péristaltique P-I pouvant porter 15 tubes. Les tubes de pompe de divers diamètres assurent des débits proportionnels ces diamètres. Ils sont repérés par leur couleur :

noir 0,32 ml/min.	bleu	1,60 ml/min.
orange 0,42	vert	2,00
blanc 0,60	violet	2,50
rouge 0,80	violet-noir	2,90
gris 1,00	violet-orange	3,40
jaune 1,20	violet-blanc	3,90

- manifold - Il s'agit du circuit analytique spécifique relié aux tubes de pompe. Il assure le mélange de l'échantillon avec les différents réactifs. Sa construction obéit à des règles qu'on trouvera dans la notice du constructeur et qui s'acquièrent par la pratique : emplacement des tubes sur la pompe, volume à repomper, taille des bulles d'air, alimentation de la cuve de rinçage, connections, etc...

En plus des tubes de pompe le manifold comprend :

- les cactus à 2 ou 3 branches qui permettent de faire confluer les liquides
- les bobines, petites ou grandes qui assurent les mélanges
- les tubes de liaison entre les précédentes pièces
- les nipples qui assurent les jonctions.

Il existe de nombreux modèles adaptés à chaque cas, et d'autres accessoires tels que les débulleurs, les vannes anti-retour. La plupart des manifolds que nous utilisons sont faits avec

les cactus	2 branches p1	Réf 116	0203 01
	3 branches HO	Réf 116	0207 00
les bobines	petites	105 00 86	ou 105 00 88
	grandes	105 00 87 01	ou 105 00 89 01
les nipples	petit-petit N 8	116 0003	01
	grand-petit N 7	116 0005	01
	grand-grand N 6	116 0004	01

- Bain marie - Il assure le chauffage continu du flux afin de permettre le développement d'une coloration. Il s'agit de deux bobines de verre de 12 mètres plongées dans un bain d'huile. Un élément chauffant avec un thermostat maintient ce liquide à la température désirée. Un agitateur à moteur rend la température homogène. La montée en température est lente et il est pratique de programmer à l'avance la mise en marche du bain marie.
- Colorimètre-enregistreur - Le colorimètre compare l'intensité du faisceau lumineux monochromatique après traversée de la cuve et l'intensité d'un faisceau identique ne la traversant pas. La lumière monochromatique est obtenue par des filtres ; on dispose des filtres à 420 - 480 - 535 - 590 - 625 - 660 mμ
La cuve qui a une largeur de 10 mm est traversée en continu par le liquide. Le signal est transmis à un enregistreur linéaire. Le papier utilisé est linéaire (AA1 - référence 011 - F001 - A1).

3) MODE OPERATOIRE -

- Ouvrir l'interrupteur général et brancher le bain marie si nécessaire
- Placer sur la pompe le manifold correspondant à l'analyse désirée et faire les branchements.
- Fermer la pompe et la faire fonctionner en aspirant de l'eau pour rincer le circuit (environ 15 minutes).
- Préparer les réactifs. On calcule la quantité de réactif nécessaire en tenant compte du nombre d'échantillons à analyser augmenté des étalons et du temps nécessaire à la mise en équilibre (stabilisation de la ligne de base).
La vitesse choisie pour le passage des échantillons et le diamètre des tubes interviennent dans le calcul.

exemple : soit 110 échantillons à doser à la vitesse de 30 éch/h.
Le manifold utilise un réactif pompé par un tube bleu dont le débit est de 1,60 ml/min. On doit prévoir le passage de 110 godets + 40 godets environ pour les blancs et les étalons soit un travail de $\frac{150}{30} = 5$ heures augmenté de 50 minutes environ pour la mise en équilibre. La manipulation durera donc $5 \times 60 + 50 = 350$ minutes et il faudra prévoir au moins $350 \times 1,60 = 560$ ml de ce réactif.

- Alimenter la pompe avec les réactifs convenables et vérifier qu'ils sont correctement aspirés.

- Placer la came correspondant à la vitesse choisie.
- Mettre en place les filtres appropriés, leur numéro regardant la lampe
- Vérifier, si nécessaire, si le bain marie a atteint sa température d'équilibre.
- Vérifier les quantités d'encre et de papier de l'enregistreur
- Quand les réactifs semblent tous arrivés dans la cuve optique (et le rinçage de la cuve de rinçage satisfaisant) allumer le colorimètre et l'enregistreur.
- Amener à l'aide du bouton 100 %, l'aiguille de l'enregistreur sur 95. Si cela n'est pas possible, changer de diaphragme. On utilise en général le diaphragme n° 2.
- Si le mouvement de l'aiguille est trop mou ou trop saccadé, régler le "gain" de l'enregistreur (bouton derrière le papier).
- Obturer le faisceau lumineux côté cuve et régler le zéro pour amener l'aiguille à zéro.
- Si l'aiguille reste stable à la position 95, on peut commencer les dosages. Enclencher le distributeur d'échantillons.

La gamme étalon et les échantillons ont été placés dans des godets sur les plateaux du distributeur. On a l'habitude de commencer par la gamme étalon et d'intercaler un ou deux godets de la solution de rinçage avant de passer les échantillons inconnus. Tous les vingt échantillons environ, il est recommandé de placer un point de gamme encadré de deux solutions de rinçage. Cela permet de vérifier le bon déroulement de l'analyse, de contrôler si la ligne de base ne dérive pas et de repérer plus aisément sur l'enregistrement. L'ordre des godets est soigneusement porté sur la feuille de travail ; on y porte également les dilutions éventuelles des échantillons. Penser à passer le blanc en le faisant précéder d'un godet contenant la solution de rinçage.

- Placer successivement les divers plateaux.
- Quand tous les godets ont défilé, arrêter le distributeur. Un système d'arrêt automatique avec alarme facultative existe ; pour redémarrer après son utilisation, appuyer sur le bouton Reset.
- Attendre que les pics de tous les échantillons soient sortis sur l'enregistrement et que la ligne de base apparaisse.
- Eteindre l'enregistreur et le colorimètre, rincer le circuit en pompant de l'eau déminéralisée au moins une demi heure.
- Arrêter la pompe, soulever les rouleaux, détendre les tubes de pompe.
- Couper l'interrupteur général.

4) INTERPRETATION - CALCUL - Tracer sur l'enregistrement la ligne de base en réunissant les points correspondant aux rinçages. Mesurer la hauteur des pics en mm, pour les étalons et pour les échantillons. Tracer la courbe d'éta-lonnage. En déduire la concentration des inconnus sans oublier d'en retrancher la valeur éventuelle des blancs.

5) ENTRETIEN - On veillera essentiellement au bon rinçage des manifolds et de la cuve en fin d'analyse. Les tubes de pompe ne resteront pas tendus en dehors des mesures. On nettoiera régulièrement le poste de travail, particulièrement la pompe (les rouleaux de pompe) qui sera huilée dès que le besoin s'en fait sentir.

6) CONCLUSION - Il n'est pas possible d'exposer de façon complète en quelques pages tout ce qu'il faudrait dire sur le Technicon. On se rapportera aux notices du constructeur. Ce chapitre rappelle l'essentiel et donne quelques renseignements pratiques qui devraient aider à la bonne utilisation de cet appareil.

XXXVII - DOSAGE DE L'ALUMINIUM
PAR L'ERIOCHROME CYANINE
TECHNICON

1) PRINCIPE - L'alumine Al_2O_3 donne avec l'ériochrome cyanine un composé rouge violet. La réaction est très sensible et assez peu stable, c'est pourquoi les conditions opératoires doivent être très rigoureuses. Le pH est tamponné à 6,3. Le fer ferrique interfère ; on le réduit en fer ferreux par l'acide ascorbique.

2) REACTIFS -

- Eriochrome cyanine 1g/l + 1 ml HNO_3 se conserve quelques jours.
- Acide ascorbique 0,5 % 5 g/l se conserve quelques jours.
- Solution tampon pH = 6,3 400 g d'acétate de sodium cristallisé (ou 250 g d'acétate de sodium anhydre) + 10 ml d'acide acétique. Vérifier le pH au pH mètre. Ajuster à 1 litre avec de l'eau.

3° GAMME - ETALON -

Solution mère à 1000 mg/l d' Al_2O_3 . Attaquer 0,529 g de poudre d'aluminium pur avec 10 ml d'acide chlorhydrique p.a concentré. Evaporer à sec. Reprendre par 10 ml d'acide chlorhydrique p.a concentré. Amener à 1 litre avec de l'eau.

Solution fille à 100 mg/l. 50 ml de la solution mère dilués à 500 ml avec HCl 1 %. La gamme est la suivante :

en mg/l d' Al_2O_3	2,5	5	10	20	30	40	60
ml de solution fille à introduire dans des fioles de 100 ml	2,5	5	10	20	30	40	60

Compléter avec HCl 1 %

4) MODE OPERATOIRE - On utilise le manifold suivant à la vitesse de 30 échantillons à l'heure.

On peut également travailler à 40 échantillons à l'heure.

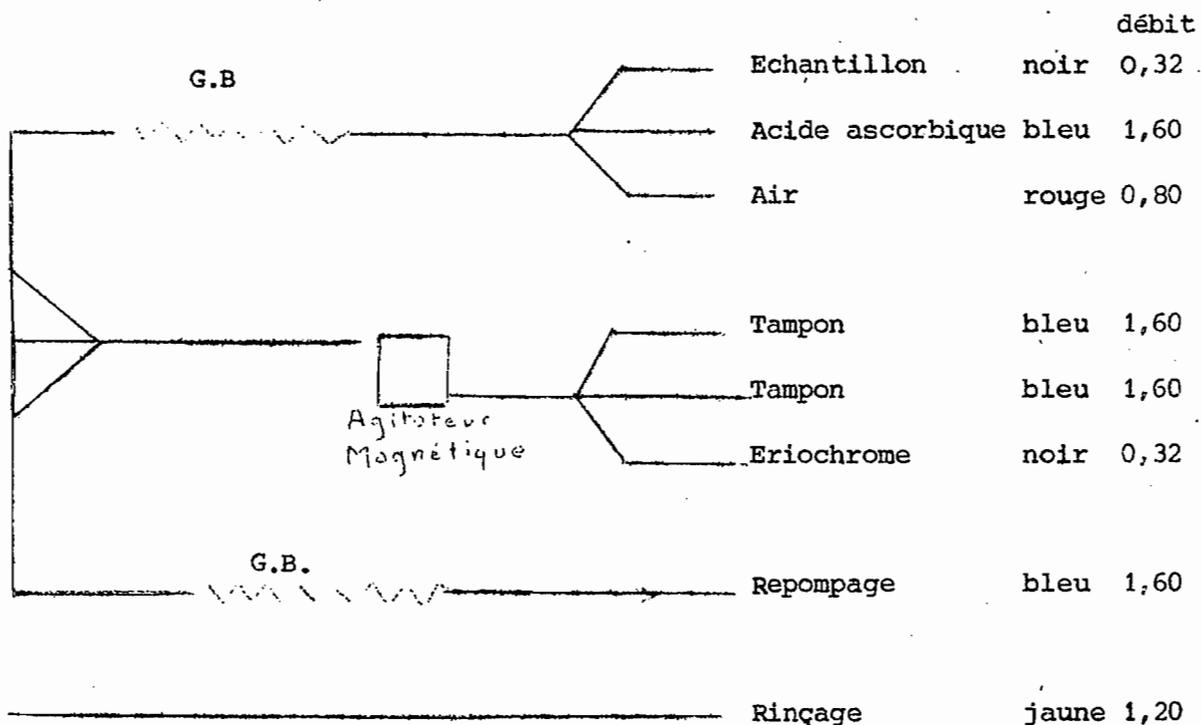
5) VARIANTE - Nous avons rencontré quelques difficultés avec les échantillons contenant du chlorure de sodium (à partir de 1 g par litre). Des résultats satisfaisants ont été obtenus en utilisant la solution d'ériochrome cyanine suivante

- 0,1 g d'ériochrome dissout dans 20 ml d'eau
- + 2,5 g de NaCl
- + 2,5 g de NH_4NO_3
- + 0,2 ml de HNO_3 .

Compléter à 100 ml avec de l'eau.

La sensibilité est très grande et le point maximum de gamme sera à 10 mg/l si on travaille à 535 nm. En travaillant à 590 nm nous obtenons une courbe étalon interprétable jusqu'à 60 mg/l. Dans ces conditions nous n'avons pas observé d'interférence ni du Cl Na ni du Cl K

ALUMINIUM - ERIOCHROME CYANIQUE



G.B. Grande bobine

Longueur d'onde 535 nm (ou 590 nm)

rinçage HCl 1 %

vitesse 30 (ou 40) échantillons à l'heure.

XXXVIII - DOSAGE DE L'ALUMINIUM PAR
LE VIOLET DE PYROCATECHOL
TECHNICON

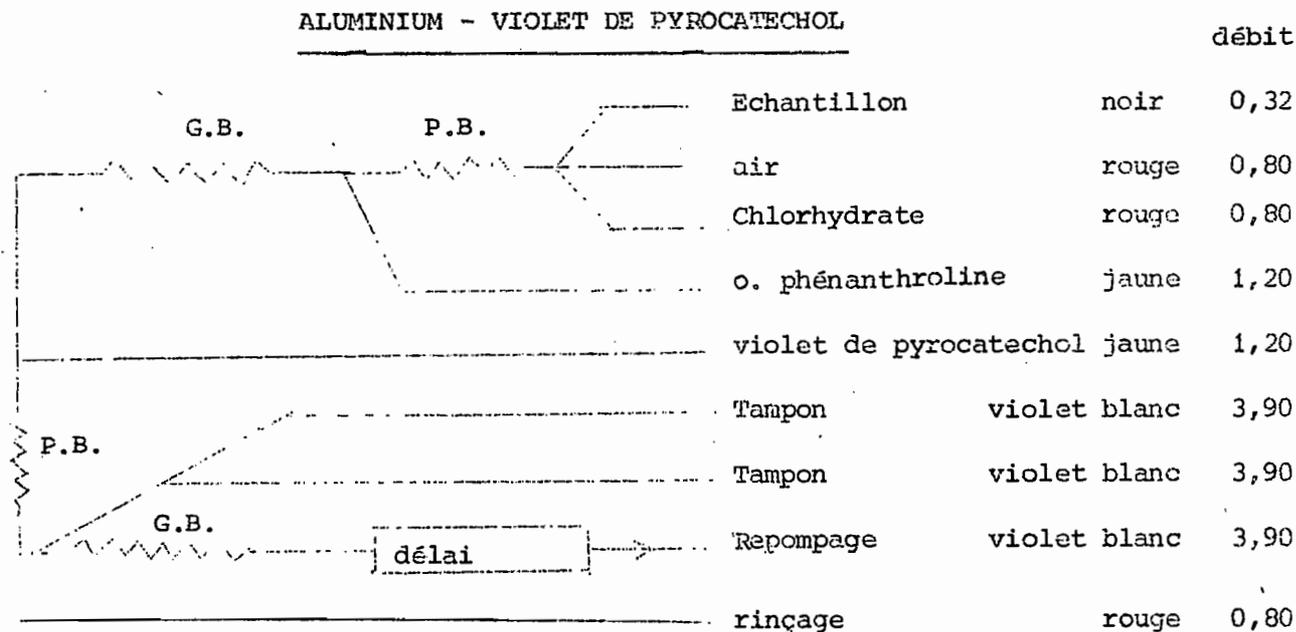
1) PRINCIPE) On forme un complexe bleu d'Aluminium et de Pyrocatechol en milieu légèrement acide. L'interférence du fer est éliminée par complexation avec l'O-phénanthroline. Cette réaction s'applique aux échantillons contenant du chlorure de sodium mais sa mise en oeuvre est parfois difficile. Le pH intervient de façon importante.

2) REACTIFS -

- Violet de pyrocatechol 0,01 % (0,05 g dans 500 ml d'eau)
- ortho phénanthroline 0,05 % (0,25 g dans 500 ml d'eau)
- chlorhydrate d'hydroxylamine 5 % (25 g dans 500 ml d'eau)
- Tampon d'acétate de sodium 35 g/litre + 10 ml d'acide acétique ; amener le pH à 5,7
- Solution de rinçage : 10 g d'Acide éthylène diamine tétracétique EDTA + 20 g de soude pour 1 litre.

3) GAMME - ETALON - Identique à celle utilisée avec l'Eriochrome (voir chapitre précédent).

4) MODE OPERATOIRE - Voir le manifold.



P.B. Petite bobine

G.B. Grande bobine

longueur d'onde 590 nm

rinçage EDTA + NaOH

vitesse 30 échantillons à l'heure

XXXIX - DOSAGE DE L'AZOTE PAR
LE BLEU D'INDOPHENOL
TECHNICON

1) PRINCIPE - Après minéralisation Kjeldahl le sulfate d'ammonium est dosé par la méthode de Berthelot qui utilise le réactif phénate de sodium + hypochlorite de sodium en milieu alcalin ; en présence d'ammoniaque il se produit une coloration bleue dite bleu d'indophénol. Les hydroxydes métalliques gênent ; ils sont complexés par une solution de tartrate et de citrate de sodium.

2) REACTIFS -

- Solution complexante : soude 20 g + citrate de sodium 50 g + tartrate de sodium 150 g (ou 180 g de tartrate double de sodium et de potassium). Amener à 1 litre d'eau.
- Phénate de soude alcalin : phénol 89 g + soude 60 g. Amener à 1 litre d'eau.
- Nitroprussiate de sodium : 2 g dans 1 litre d'eau. Ne fabriquer qu'au dernier moment et que la quantité nécessaire. Conserver à l'abri de la lumière.
- Solution de lavage : acide sulfurique 10 % (100 ml H₂SO₄ p.a concentré/l)
- Hypochlorite de sodium. Sa concentration est fonction de la sensibilité recherchée
 - hypochlorite dilué environ 20 fois dans l'eau s'il y a peu d'azote
 - hypochlorite dilué environ 100 fois dans l'eau s'il y a beaucoup d'azote.

Le premier cas convient aux sols pauvres ; le second aux végétaux. Toutes les dilutions intermédiaires sont possibles et sont choisies selon la quantité supposée d'azote dans les échantillons à doser. En règle générale la concentration de l'hypochlorite sera choisie pour que le pic le plus élevé de la gamme (20 mg/l pour les sols et 100 mg/l pour les végétaux) ait une hauteur d'environ 200 mm.

3° GAMME - ETALON -

Solution mère : Peser 4,7287 g de sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ dans 1 litre d'H₂SO₄ 10 %. Cette solution est à 1000 mg/l d'azote. Le sulfate d'ammonium étant difficile à peser bien sec, on peut titrer cette solution mère par distillation et volumétrie.

Solution fille à 100 mg/l. 50 ml de la mère dilués à 500 ml dans H₂SO₄ 10 %. La gamme est la suivante :

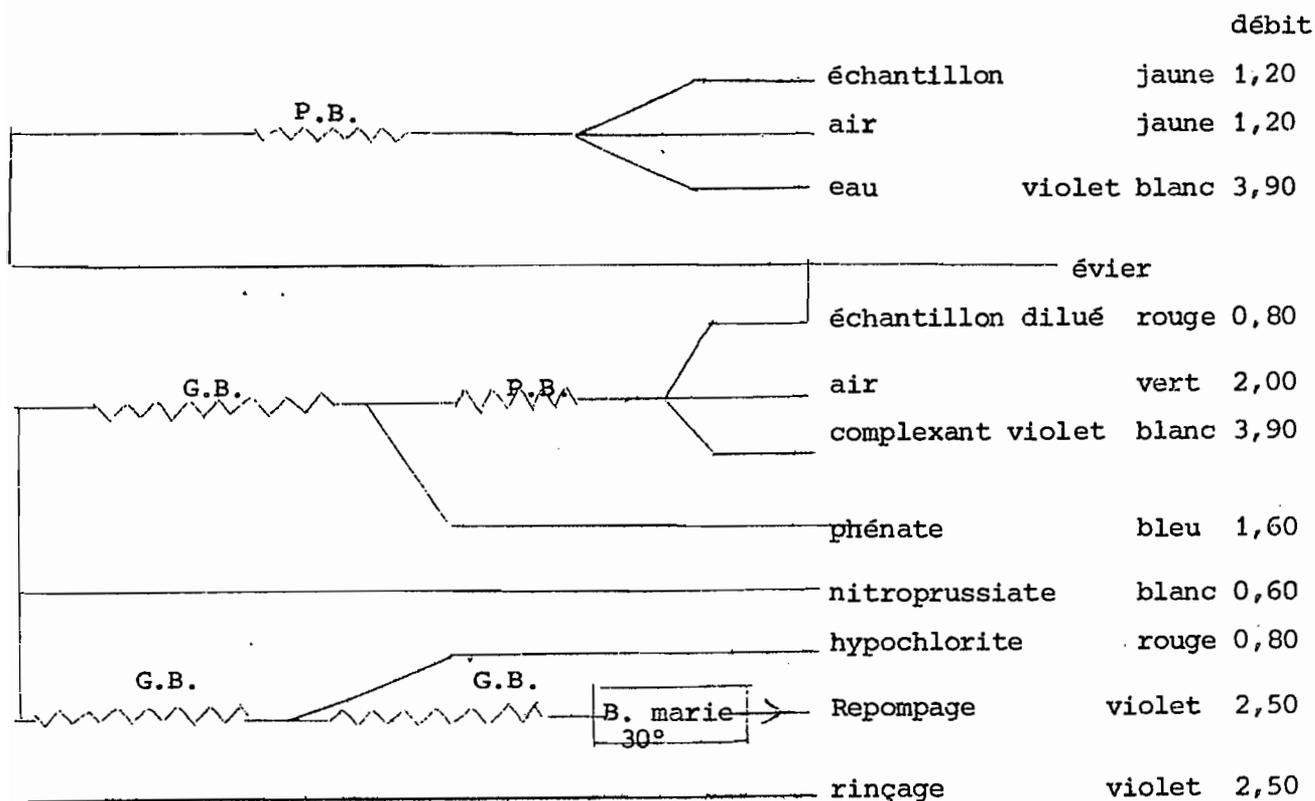
en mg/l d'azote	1	2	3	5	10	20	30	50	70	90	100
ml de solution fille introduite dans des fioles de 250 ml	2,5	5	7,5	12,5	25						250
ml de solution mère à introduire dans des fioles de 250 ml						5	7,5	12,5	17,5	22,5	

Compléter avec H₂SO₄ 10 %

Utiliser la partie de gamme adaptée à la concentration des inconnus ;
 en général de 1 à 20 mg/l pour les sols avec de l'hypochlorite dilué 20 fois
 et de 5 à 100 mg/l pour les végétaux avec de l'hypochlorite dilué 100 fois.

4 - MODE OPERATOIRE - Voir le Manifold.

AZOTE - INDOPHENOL



P.B. Petite bobine

G.B. Grande bobine

Longueur d'onde 625

rinçage acide sulfurique 10 %

vitesse 30 échantillons à l'heure

XL - DOSAGE DES CHLORURES
PAR LE THIOCYANATE MERCURIQUE
TECHNICON

1) PRINCIPE - Le thiocyanate mercurique donne avec l'ion Cl^- un composé de chlorure mercurique. Il y a libération de thiocyanate lequel, en présence d'alun de Fer, forme un complexe rouge-orangé de thiocyanate ferrique.

2) REACTIFS -

- Alun ferrique $\text{Fe NH}_4 (\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$. 60 g dans un litre de solution d'acide nitrique dilué de moitié (6 N).
- Thiocyanate mercurique - 7 g dans 2 litres d'eau.

3) GAMME - ETALON

Solution mère à 50 meq/l. Peser 3,728 g de KCl séché à l'étuve, une nuit. Amener à 1 litre avec de l'eau.

On a la gamme suivante

en meq/l de Cl^-	0,3	0,7	1,2	2,0	3,0	4,5	6,0
ml de solution mère à introduire dans des fioles de 250 ml	3	7	12	20	30	45	60

Compléter à l'eau déminéralisée.

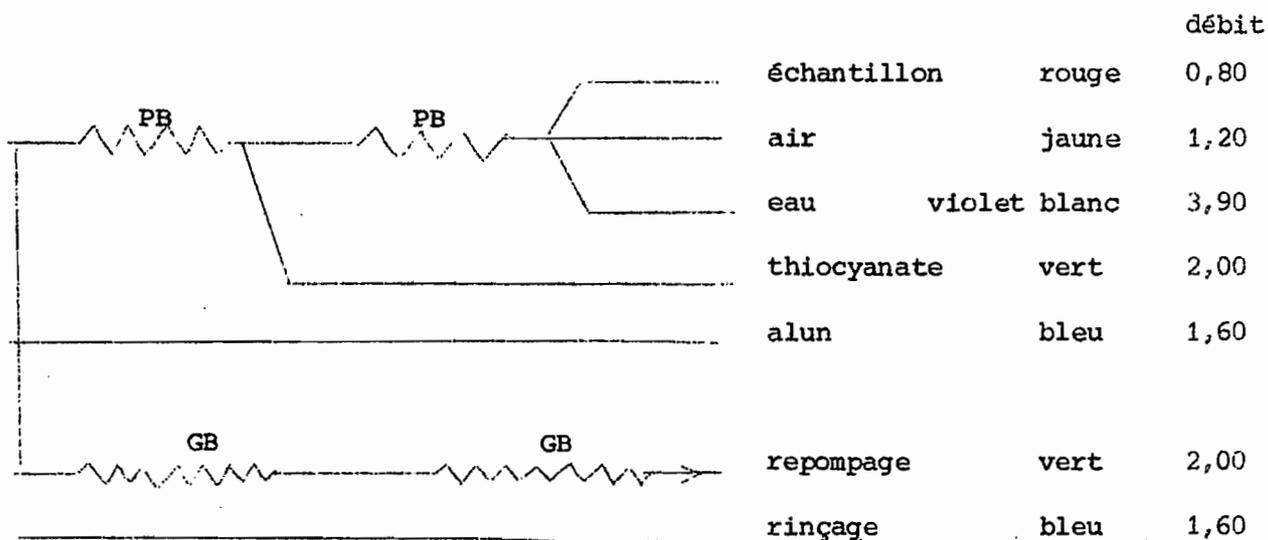
4) MODE OPERATOIRE - On utilise le manifold suivant.

5) VARIANTE - Si l'échantillon contient peu de chlorures on pourra intervertir le pompage de l'eau (rouge au lieu de violet blanc) et de l'échantillon (violet blanc au lieu de rouge). La sensibilité est nettement accrue et on diluera la gamme étalon pour avoir les points 0,03 0,07 0,12 0,3 etc...

6) REMARQUES - L'alun est agressif et le tube de pompe correspondant sera surveillé et chargé en conséquence.

Rincer longuement le manifold avant ce dosage.

CHLORURE - THIOCYANATE



PB : Petite bobine

GB : Grosse bobine

longueur d'onde 480 nm

rinçage eau

vitesse 40 échantillons à l'heure.

XLI - DOSAGE DU FER
PAR L'ORTHO-PHENANTHROLINE
TECHNICON

1) PRINCIPE - L'ion ferreux donne avec l'ortho-phénanthroline un complexe rouge stable si le pH est compris entre 2 et 9. Le fer ferrique est réduit en fer ferreux par le chlorhydrate d'hydroxylamine. Le citrate empêche la précipitation d'ions gênants.

2) REACTIFS -

- Tampon pH 3,5. Peser 250 g d'acétate de sodium cristallisé (ou 150 g d'acétate de sodium anhydre). Les dissoudre dans 500 ml d'eau et ajouter, sous pH mètre, de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 3,5. Ajuster à 1 litre.
- Citrate de sodium à 3 % 30 g par litre d'eau
- Ortho-phénanthroline à 0,2 % 2 g par litre d'eau. Agiter plusieurs heures.
- Chlorhydrate d'hydroxylamine 0,5 % 5 g par litre dans l'eau. Filtrer.

3) GAMME - ETALON

Solution mère à 1.000 mg/l de Fe₂O₃. Attaquer 0,700 g de fer pur avec 10 ml d'acide chlorhydrique concentré p.a. Evaporer à sec. Reprendre par 10 ml d'acide chlorhydrique concentré p.a. Amener à 1 litre avec de l'eau.

Solution fille à 100 mg/l de Fe₂O₃. 50 ml de la solution mère amenée à 500 ml avec HCl 1%.

La gamme est la suivante :

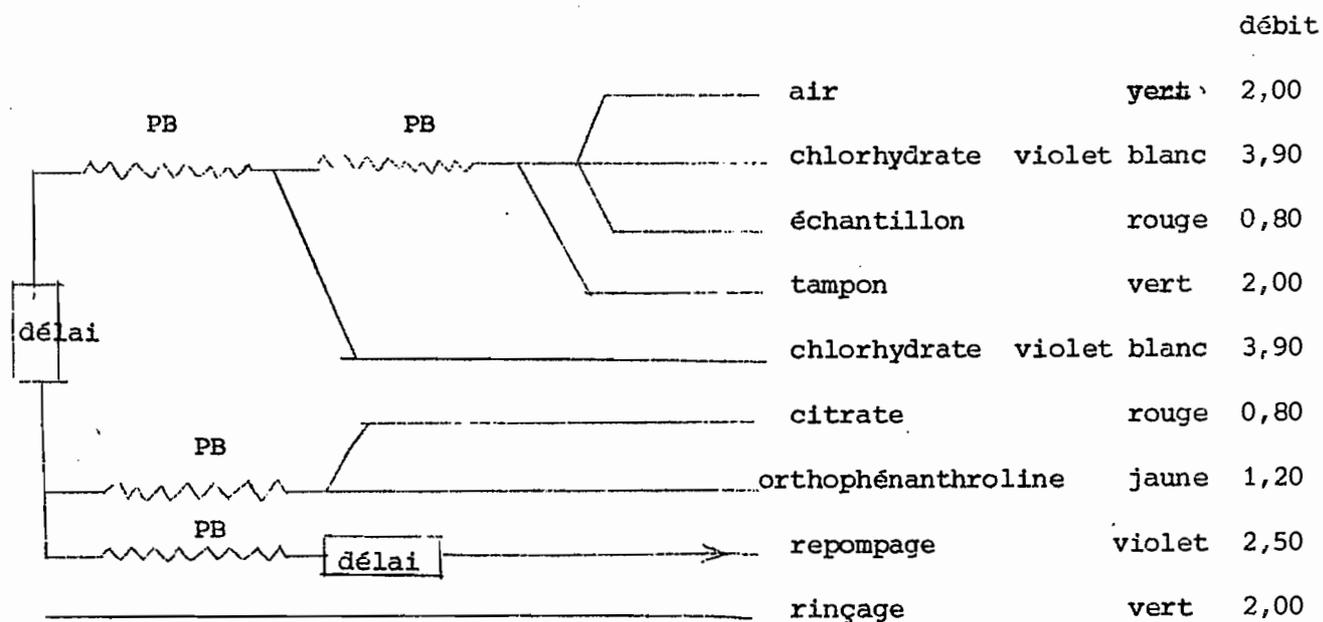
en mg/l de Fe ₂ O ₃	5	10	20	40	60	80	100
ml de la solution fille à introduire dans les fioles de 100 ml	5	10	20	40	60	80	100

Compléter avec HCl 1 %

4) MODE OPERATOIRE - On utilise le manifold suivant.

5) REMARQUES - Dans les eaux, le fer ferrique n'est soluble qu'à des pH inférieurs à 4 où sous forme de complexes. Au dessus de ce pH le fer ferreux est soluble (eaux souterraines), mais il s'oxyde rapidement lors des manipulations. Si on veut doser le fer total, il faut faire un prélèvement séparé de l'eau à doser et l'additionner de quelques millilitres d'acide chlorhydrique.

FER - ORTHOPHENANTHROLINE



PB Petite bobine

Longueur d'onde 480 nm

rinçage HCl 1 %

vitesse 40 échantillons à l'heure

XLII - DOSAGE DES NITRITES
ET DES NITRATES
DANS LES EAUX
TECHNICON

1) PRINCIPE - La sulfanilamide est diazotée par les nitrites en présence de N éthylène diamine dichlorhydrate. Il se développe une coloration rose. Pour doser les nitrates on les réduit préalablement en nitrites en les faisant passer dans une colonne réductrice.

2) REACTIFS -

R1 ClNH_4 42,5 g/l (et éventuellement 1,7 g/l d'EDTA)

R2 - eau 800 ml

- acide phosphorique H_3PO_4 100 ml

- sulfanilamide (amino 4 benzène sulfonamide) 40 g

- N éthylène diamine dichlorhydrate (N Naphtyléthylène diamine dihydrochloride) 2 g.

Agiter jusqu'à dissolution. Ajuster à 1 litre. Réactif stable si conservé en flacon brun et au réfrigérateur.

Colonne réductrice : Introduire, sans tasser, dans un tube de pompe violet-blanc, en la stoppant avec de la laine de verre, la poudre suivante :

50 g de poudre de Cadmium (broyé à 0,250 mm)

+ 250 ml HCl 1/2. Agiter, rincer à l'eau

+ 500 ml de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 2 %. Agiter 5'. Décantier (on constate une décoloration partielle du CuSO_4)

+ 500 ml $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 2 %. Décantier. Il doit y avoir un début de précipitation brune.

- Laver dix fois à l'eau distillée.

Pour régénérer la colonne, pomper

1 - HCl 1/2 pendant 5 minutes

2 - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2 % pendant 5 minutes

3 - Eau pendant 10 minutes.

3) GAMME - ETALON

Solution mère contenant 1.000 mg/l d'azote

soit 0,493 g/100 ml de NaNO_2

soit 0,722 g/100 ml de KNO_3

Solution fille à 100 mg/l en diluant 10 fois la mère (10 ml à 100)

Solution petite fille à 1 mg/l en diluant 100 fois la fille (1 ml à 100).

On a la gamme suivante :

en mg/l d'azote	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50
ml de solution petite fille à introduire dans des fioles de 100 ml	1	2	5	10	20	50

Compléter à l'eau déminéralisée.

4) REMARQUES - Pour le dosage des nitrites, remplacer, dans le manifold, la colonne réductrice par un tube vide.

Lors du dosage des nitrates, passer la gamme en nitrates mais également un point en nitrite pour vérifier le bon fonctionnement de la colonne réductrice.

On peut stabiliser les eaux à doser par addition du chlorure mercurique $HgCl_2$ (40 mg/l) et stockage au réfrigérateur.

Des interférences sont possibles avec le cuivre et le fer. Ajouter de l'EDTA dans le réactif R1.

Eviter d'envoyer des bulles d'air dans la colonne réductrice.

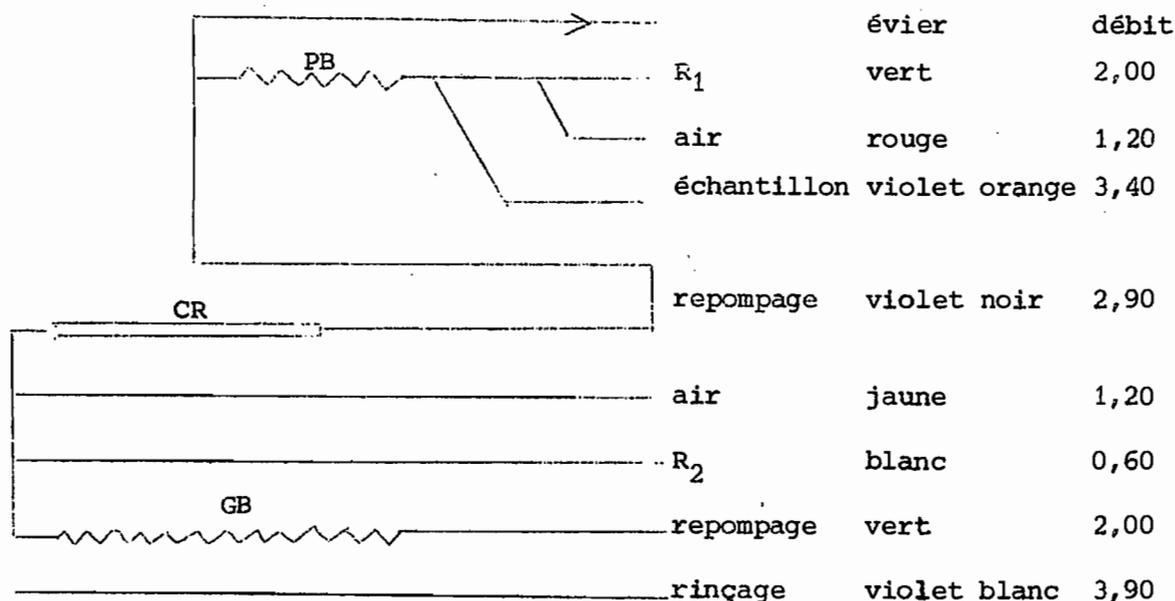
Lors du dosage des nitrates dans l'eau de mer, faire la gamme étalon avec de l'eau de mer artificielle.:

24,53 g/l de NaCl		0,70 g/l KCl	
1,160	CaCl ₂	0,03	H ₃ BO ₃
0,100	KB _x	4,09	Na ₂ SO ₄
0,003	NaF	0,20	NaHCO ₃
5,20	MgCl ₂	0,03	SrCl ₂

utiliser également cette eau de mer artificielle pour alimenter la cuve de rinçage.

La grande sensibilité de cette méthode exige l'utilisation de produits p.a. On évitera toute pollution, en particulier du circuit de rinçage. On intercalera avec profit une cuve d'eau entre chaque échantillon.

NITRATES - SULFANILAMIDE



CR : colonne réductrice

PB : Petite bobine - GB : Grande bobine

longueur d'onde 535 nm

rinçage : eau ou eau de mer artificielle. Intercaler une cuve d'eau entre chaque échantillon

vitesse 30 (ou 40) échantillons à l'heure.

XLIII - DOSAGE DU PHOSPHORE TOTAL
TECHNICON

1) PRINCIPE - Le dosage du phosphore est basé sur la formation et la réduction d'un complexe de l'acide orthophosphorique et de l'acide molybdique. La réduction du phosphomolybdate s'accompagne d'une coloration bleue.

2) REACTIFS -

- Acide sulfurique 1,65 N (46 ml d'acide sulfurique concentré par litre)
- Réactif sulfomolybdique a) 25 g de molybdate d'ammonium dans 100 ml d'eau
b) 280 ml d'H₂SO₄ p.a dans 300 ml d'eau.
Verser a dans b. Compléter à 1 litre. Conserver en flacon coloré.
- Acide ascorbique 6 g/l
- Acide sulfurique N (rinçage). 27,9 ml/l.

3) GAMME - ETALON

Solution mère à 1.000 mg de P₂O₅/litre. Peser 1,917 g de PO₄H₂K séché une nuit à l'étuve. Amener à 1 litre avec H₂SO₄ N.

Solution fille à 100 mg de P₂O₅/litre en diluant 10 fois la mère avec H₂SO₄ N.

On a la gamme suivante :

en mg/l de P ₂ O ₅	0,5	1	2	4	8	10	15	20	30	40	75	100
ml de solution fille à introduire dans des fioles de 200 ml	1	2	4	8	16	20	30	40	60	80	150	200

Compléter avec de l'acide sulfurique N.

Pour les échantillons contenant peu de phosphore utiliser le manifold I et la gamme de 0,5 à 20 mg/l.

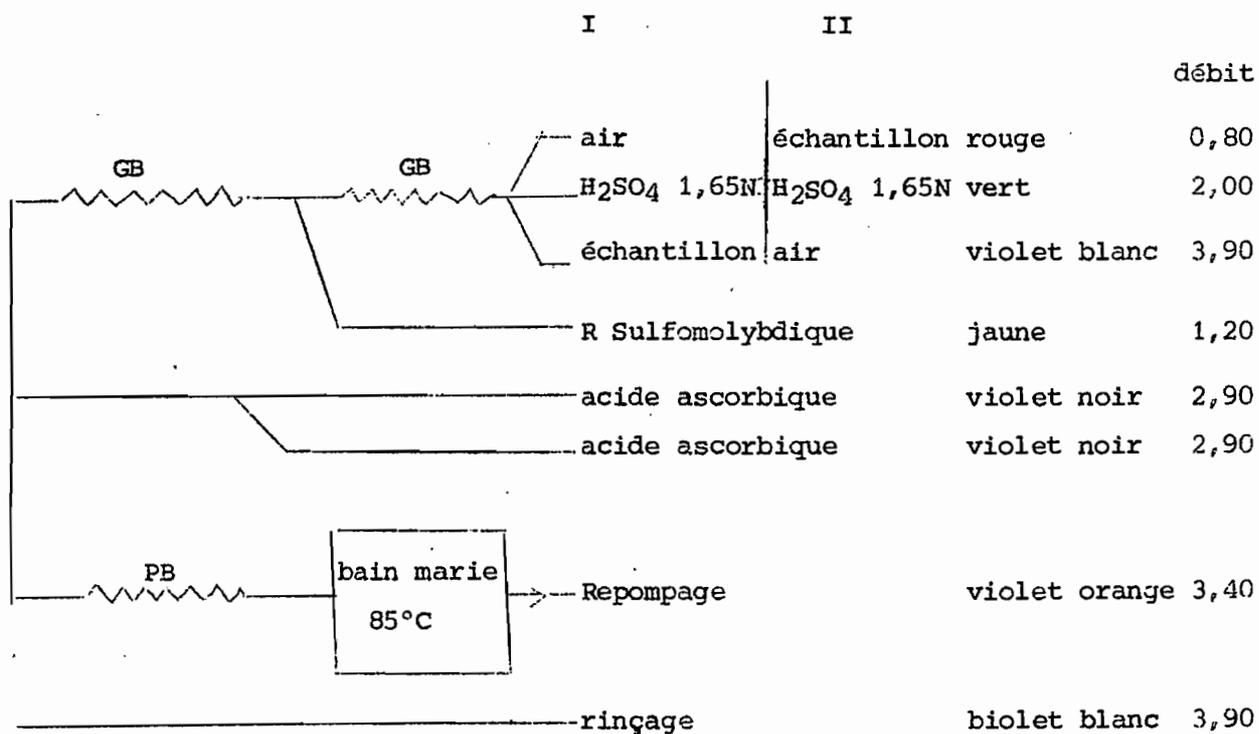
Pour les échantillons plus riches (végétaux) utiliser le manifold II et la gamme de 4 à 100 mg/l

4) MODE OPERATOIRE - On utilise le manifold suivant. Mettre en chauffe le bain marie deux heures avant le début de la manipulation (minuterie programmable).

5) REMARQUES - Le bain marie chauffera plus vite si on ne fait pas fonctionner la pompe pendant la montée en température.

Dans les eaux et sans hydrolyse préalable, seuls les orthophosphates sont dosés.

PHOSPHORE TOTAL



GB : grosse bobine
 PB : Petite bobine
 longueur d'onde 660 nm
 rinçage H₂SO₄ N
 vitesse : 40 échantillons à l'heure

**XLIV - DOSAGE DU PHOSPHORE ASSIMILABLE
DES SOLS
TECHNICON**

1) PRINCIPE - Cette colorimétrie est identique à celle du phosphore total. On ajoute seulement de l'acide borique pour neutraliser les ions fluorures.

2) REACTIFS -

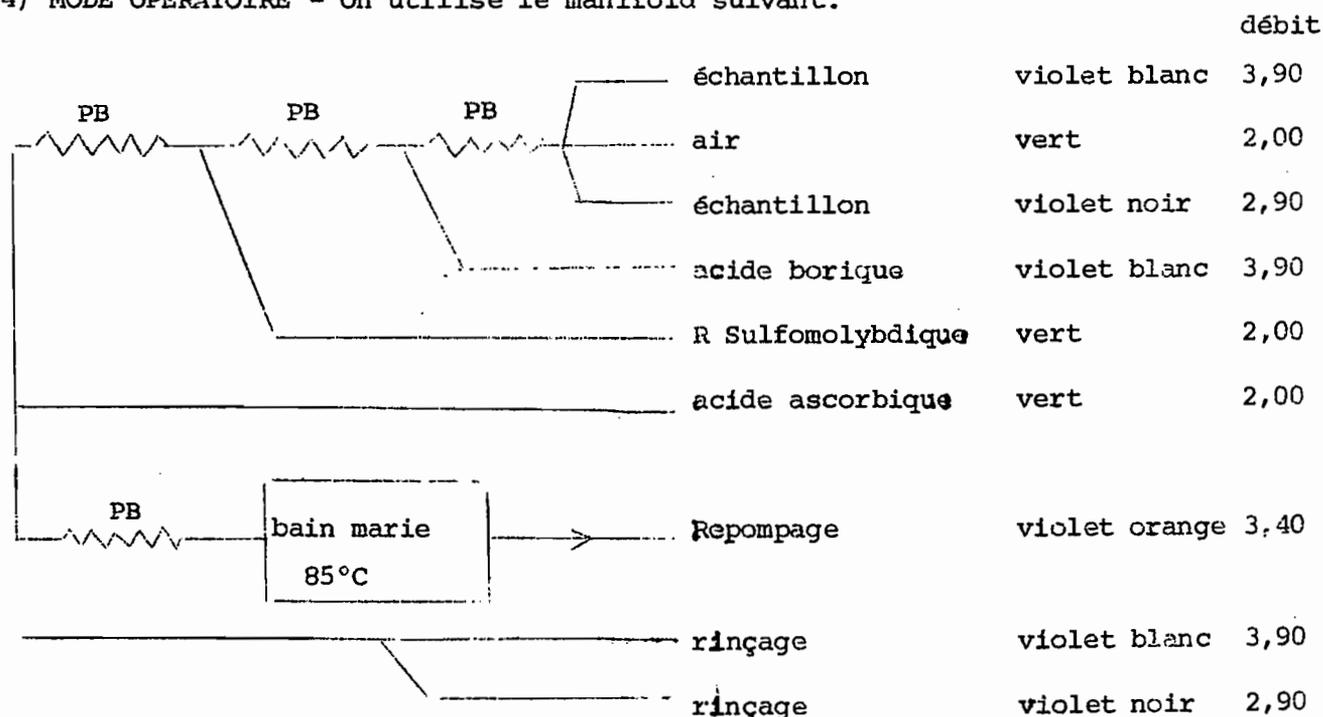
- Réactif sulfomolybdique - Voir chapitre précédent
- Acide ascorbique 6 g/l - "
- Acide sulfurique N (rinçage) "
- Acide borique 0,8 M (50 g/l)

3) GAMME - ETALON - Elle est faite dans le milieu qui a servi à extraire le phosphore du sol.

Dans des béchers de 100 ml introduire

0 . 0,5 . 1 . 2 . 4 . 8 . 10 . 15 . 20 ml de la solution fille à 100 mg/l de P_2O_5 (voir chapitre précédent). Amener les béchers juste à sec, sans calciner. Laisser refroidir et redissoudre avec la solution d'extraction ($CO_3HNa + FNH_4$) (voir phosphore assimilable). Mettre en fiole de 100 ml et ajuster avec la solution d'extraction. Transvaser en béccher de plastique et ajouter à la pipette exactement 2,5 ml d'acide sulfurique concentré ; goutte à goutte en veillant aux projections dangereuses (lunettes). Agiter pour dégager le CO_2 . Mettre en flacons de plastiques. On a une gamme contenant respectivement 0 - 0,5 - 1 - 2 - 4 - 8 - 10 - 15 - 20 mg/l de P_2O_5 .

4) MODE OPERATOIRE - On utilise le manifold suivant.



PB : Petite bobine -

longueur d'onde 660 nm - Rinçage H_2SO_4 N - vitesse 40 échantillons à l'heure

XLV - SILICE
TECHNICON

1) PRINCIPE - Cette colorimétrie s'applique au dosage de la silice dissoute dans les eaux et les extraits aqueux. La silice donne avec le molybdate d'ammonium à pH 1,2 une coloration jaune due à l'acide silicomolybdique. L'acide oxalique empêche l'interférence du phosphore.

2) REACTIFS -

- acide chlorhydrique 1,5 % 15 ml d'acide concentré par litre.
- molybdate d'ammonium 10 % 50 g dans 500 ml. Agiter et filtrer.
Cette solution ne se conserve que quelques jours.
- acide oxalique 5 % 50 g par litre..

3) GAMME - ETALON

Solution mère à 200 mg/l de silice. Peser 0,100 g de silice pure séchée à l'étuve dans une capsule de platine. Y ajouter 2 g de Na_2CO_3 anhydre p.a et 2 g de K_2CO_3 anhydre p.a. Chauffer jusqu'à fusion complète. Dissoudre le contenu du creuset dans de l'eau distillée et transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au trait et transvaser en fiole de plastique. On réalise la gamme suivante :

en mg/l de SiO_2	2	5	10	20	50	70	100
ml de solution mère à introduire dans des fioles de 100 ml	1	2,5	5	20	25	35	50

La silice évoluant en solution, il est préférable de faire une nouvelle préparation pour chaque série d'analyse.

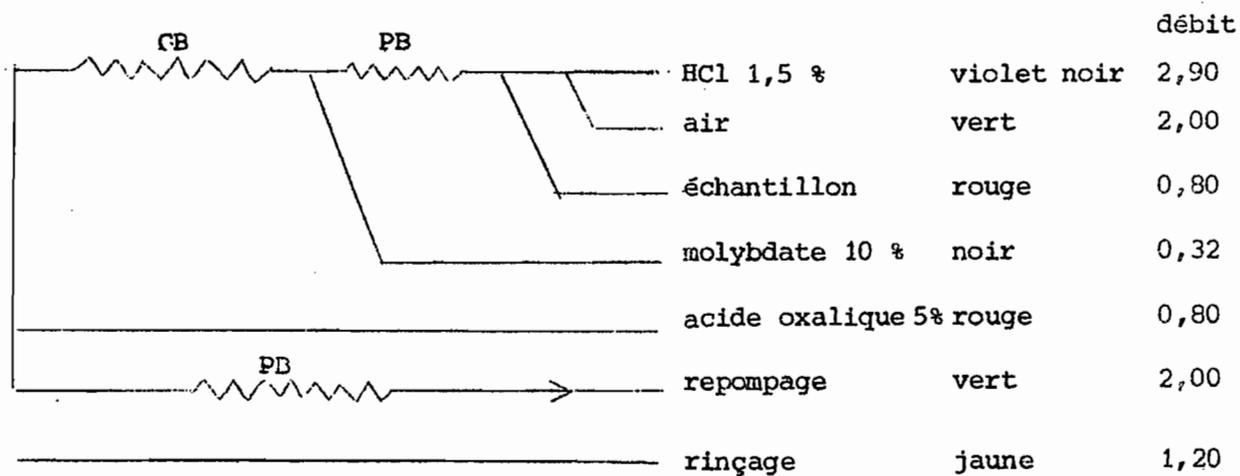
4) MODE OPERATOIRE - On utilise le manifold suivant.

5) REMARQUES - La gamme étalon peut être faite à partir de métasilicate de sodium $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Noury-Baker à Deventer - Hollande). En dissolvant 4,73 g de silicate dans l'eau on obtient une solution à 1 g/litre de silice.

Chaque échantillon est passé deux fois ; une fois avec le molybdate, une fois sans molybdate, la différence des valeurs trouvées correspond à la silice ; cette technique permet d'annuler l'interférence due à la couleur et au trouble de l'eau, interférence non négligeable à cette longueur d'onde, particulièrement pour les échantillons très minéralisés. La silice colloïdale n'est pas dosée.

G.S. BIEN (Analytical Chemistry Vol 30 - 1958. p. 1525)
signale l'interférence des chlorures.

SILICE



GB : Grande bobine

PB : Petite bobine

Longueur d'onde 420 nm

Rinçage eau distillée

Vitesse 30 échantillons à 1'heure

XLVI - DOSAGE DU TITANE
TECHNICON

1) PRINCIPE - Le titane donne avec de l'eau oxygénée en milieu sulfurique une coloration jaune. Une forte quantité de fer ferrique peut interférer par sa couleur propre et on y remédie par addition d'acide phosphorique.

2) REACTIFS -

- Eau oxygénée "electro" 30 % diluée 10 fois, soit 3 %
- Acide sulfurique dilué au 1/8 dans l'eau
- Acide phosphorique dilué au 1/3 dans l'eau
- Acide chlorhydrique à 5 %

3) GAMME ETALON -

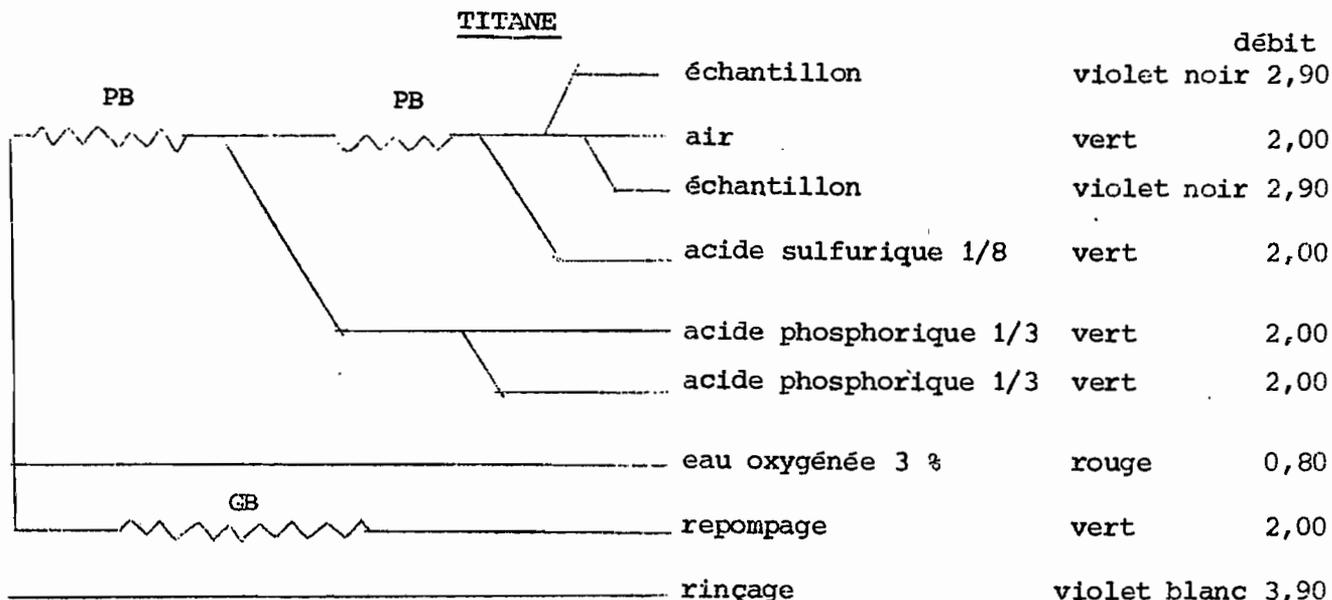
Solution mère à 1.000 mg/l de TiO₂. Peser dans un creuset de platine 0,6003 g de fluorure double de titane et de potassium K₂TiF₆. Ajouter quelques gouttes d'eau et environ 3 ml d'acide sulfurique concentré. Evaporer à sec. Répéter une seconde fois la même opération. Dissoudre dans H₂SO₄ 5 % à 200 ml.

On réalise la gamme suivante :

en mg/l de TiO ₂	5	10	20	40	60	80	100
ml de solution mère à introduire dans des fioles de 200 ml	1	2	4	8	12	16	20

Compléter avec HCl 5 %

4) MODE OPERATOIRE : On utilise le manifold suivant :



GB : Grosse bobine

PB : Petite bobine

Longueur d'onde 420 nm

Rinçage HCl 5 %

Vitesse 40 échantillons à l'heure

XLVII - SPECTROPHOTOMETRIE
D'EMISSION DE FLAMME
ET D'ABSORPTION ATOMIQUE
IL 151

1) PRINCIPE - L'échantillon à doser est vaporisé dans une flamme. Les atomes des éléments présents sont excités et émettent des radiations caractéristiques de chaque élément en revenant à l'état fondamental. Inversement, les atomes d'un élément peuvent s'exciter en absorbant une partie de l'énergie d'une radiation caractéristique de cet élément. Cette émission ou cette absorption sont proportionnelles à la concentration de l'élément.

2) APPAREILLAGE - Le laboratoire dispose d'un spectrophotomètre d'Absorption Atomique INSTRUMENTATION LABORATORY IL 151 représenté en France par la Société R. DELHOMME. Ce spectrophotomètre peut fonctionner en émission de flamme. On trouve :

à gauche - réglage de la flamme air comprimé - acétylène - protoxyde d'azote.

- compartiment lampe. Nous avons actuellement à notre disposition les lampes Aluminium, Argent, Calcium, Cuivre, Fer, Lithium, Magnésium, Manganèse, Plomb, Potassium, Sélénium, Sodium, Zinc.

au centre - le bruleur. Nous disposons d'un bruleur laminaire 27019, Boling d'un bruleur protoxyde d'azote pour solutions concentrées 24036 - 03 et d'un bruleur à court trajet 22432.

La chambre de prémélange 278 26 est équipée d'un capillaire en acier inoxydable modèle J (20852 - 01).

à droite - le réglage de l'optique et de l'électronique avec les photomultiplicateurs R 372 (de 200 à 700 nm) et R 446 (au dessus de 700 nm). Ne pas changer de tube photomultiplicateur l'appareil allumé.

Un compresseur K N F modèle N K A 1135,5 représenté en France par FLAM-MATERIEL PHYSICO CHIMIQUE assure la production d'air comprimé. Un distributeur d'échantillon SODEMI et un enregistreur SEFRAM - Servotrace permettent l'automatisation de cette détermination.

Un diluteur DIGIDIL de GILSON effectue instantanément les dilutions 1/10.

3) MODE OPERATOIRE de l'I.L.151

- Placer la lampe à cathode creuse désirée et le photomultiplicateur correspondant
- S'assurer que le bouton LAMP A est tourné complètement à gauche
- Mettre l'interrupteur sur ON
- Choisir le courant de lampe par le bouton LAMP A. Il sera entre la moitié et le tiers de la valeur maximale autorisée (portée sur la lampe), parfois moins. Suivre cette valeur sur le cadran HC
- Laisser chauffer 15 minutes
- Le bouton A - B est sur A
- Le bouton I/I₀ est sur I
- Le bouton MODE est sur SB - A
- Tourner SLIT WIDTH sur la largeur de fente désirée

- Tourner la manivelle nm sur la longueur d'onde désirée
- Placer HV sur la valeur désirée.
- Tourner lentement le sélecteur de longueur d'onde nm jusqu'à amener à son maximum l'aiguille du cadran INTENSITY. L'aiguille du cadran LOG est alors à son minimum.
- Régler manuellement le zoom, entre la lampe et le brûleur, pour avoir le maximum de déviation sur INTENSITY.
- Ajuster HV, SLIT WIDTH et LAMP A pour avoir l'aiguille INTENSITY entre 6 et 8.
- Sauf cas particulier les boutons INTEGRATION sont sur AUTO et 1
- Les boutons MA/COURT - AMPLIFICATION ET CURVE CORRECT sont complètement tournés à gauche.
- Brancher le ventilateur de hotte
- Nettoyer si nécessaire le brûleur avec une brosse douce et le sécher à l'air comprimé. Le mettre correctement en place en s'assurant qu'il s'agit du bon modèle.
- vérifier que le siphon à gauche contient de l'eau.
- Vérifier le bon alignement du brûleur. Le régler en hauteur et en profondeur avec les boutons qui sont à proximité. La tête du brûleur ne doit pas toucher le faisceau lumineux mais être à 5 mm environ au dessous (variable selon les éléments).
- Brancher le compresseur et régler le détendeur à 3,5 kg.
- Ouvrir la bouteille d'acétylène et régler son détendeur à 1 kg
- Mettre le bouton des gaz sur AIR. Le débit est contrôlé par le bouton OXIDANT et le cadran correspondant.
- Placer le tube d'aspiration dans une éprouvette jaugée. Régler le taux d'aspiration par le débitmètre (entre 12 et 14) et le nébuliseur pour avoir une aspiration d'environ 5 ml/minute. Ce réglage nécessite un peu d'entraînement et se fait aussi "à l'oreille".
- Retirer le tube de l'eau. Placer le bouton des gaz sur AIR/FUEL, régler aussitôt le débitmètre FUEL vers 5.
- Appuyer sur PILOT (il faut parfois aider la flamme à s'allumer en soufflant légèrement sur le côté du brûleur).
- Régler la flamme plus ou moins riche en fonction de l'élément à doser.
- Aspirer la solution de rinçage. Appuyer sur AUTO-ZERO pour annuler le digital.
- Aspirer un étalon et régler de façon optimale la hauteur du brûleur, le taux d'aspiration, le débit des gaz.
- Vérifier le zéro.
- Passer la gamme puis les échantillons en intercallant des points de gamme tous les 15 ou 20 échantillons.
- La concentration de la gamme doit être telle que les signaux obtenus restent quasiment linéaires. Les échantillons seront dilués pour entrer dans la gamme.

Arrêt :

- Fermer la bouteille d'acétylène. La flamme s'éteint.
- Aspirer de l'eau 1 à 2 minutes.
- Arrêter l'aspiration d'eau et maintenir l'arrivée d'air quelques minutes.
- Fermer le robinet du détendeur d'air.
- Laisser se vider les circuits de gaz et ramener le bouton GAZ sur OFF.
- Mettre le bouton général de l'appareil sur OFF.
- Arrêter le ventilateur de hotte.

Brûleur Protoxyde d'Azote. L'allumage de la flamme acétylène - protoxyde d'azote est délicat. Attention aux "flash back"

- Mettre soigneusement en place le brûleur correspondant, encoche à l'arrière.
- Régler le détendeur d'air à 3,5 kg
 - d'acétylène à 1,3 kg
 - de N₂O à 3,5 kg (50 psi)

- Placer le bouton GAZ sur AIR et régler le débit à 14.
- Vérifier que l'aspiration d'eau est d'environ 5 ml par minute.
- Augmenter le débit d'air à 16.
- Passer sur AIR-FUEL et le débit de FUEL à 6-7.
- Appuyer sur PILOT pour allumer la flamme. Ne pas aspirer d'eau.
- Passer le débit FUEL à 10-12 (flamme éclairante)
- Mettre le bouton GAZ sur FUEL/N₂O. L'aspect et le bruit de la flamme changent. Elle doit être riche en fuel et la "crête rouge" doit être visible. Laisser chauffer 5 minutes avant d'aspirer de l'eau. Les deux plans de la flamme se resserrent. Ajuster les conditions de flamme en aspirant de l'eau ou le blanc.
- Pour éteindre la flamme tourner le bouton GAZ à gauche.

Remarques - Bien que le brûleur en notre possession soit pour solutions chargées, il lui arrive de se colmater. Si le nettoyage rapide à l'aide d'une spatule n'est pas suffisant, il faut éteindre pour nettoyer le brûleur ; attention aux brûlures. Cette flamme est très chaude et son utilisation, assez inconfortable, fait qu'on l'utilise le moins possible ; l'aluminium qui ne peut être dosé par absorption atomique qu'avec cette flamme, sera en général déterminé par colorimétrie au Technicon.

Emission de flamme -

- Ne pas brancher de lampes. Mettre le photomultiplicateur adéquat.
- Placer le sélecteur sur F.E.
- Allumer la flamme comme ci-dessus (air-acétylène).
- Faire le zéro avec la solution de rinçage.
- Aspirer un point de gamme de l'élément à doser.
- Se mettre à la longueur d'onde correspondant à l'élément dosé et la régler finement pour avoir le signal maximum.
- Se placer dans les meilleures conditions de fente (SLIT) et d'amplification (HV) pour avoir une réponse lisible et linéaire. Il est préférable d'utiliser une fente étroite ; mais une amplification importante rendra le signal plus instable.
- Passer gamme étalon et échantillons comme ci-dessus.
- Arrêter comme pour l'Absorption Atomique.

4) MODE OPERATOIRE DES ACCESSOIRES -

Le Compresseur fonctionne automatiquement entre 4 et 6 km/cm². Pour l'arrêter, appuyer impérativement sur l'interrupteur du moteur. Vidanger régulièrement le réservoir et le filtre de l'eau de condensation.

Le Distributeur d'échantillons a un plateau de 2 x 50 places. Le temps de rinçage est égal au temps de prélèvement. Il est généralement de 10 à 15 secondes.

L'Enregistreur SERVOTRACE-SEFRAM est branché à la sortie du spectrophotomètre. A l'échelle 25 mV, un pic de 1 mm correspond à 1 digit et on peut enregistrer jusqu'à 250 digits. Travailler sur la sensibilité B et une vitesse de déroulement de papier de 10 mm/minute (papier enregistreur référence 1 V 250 F 5 x 5).

Le Diluteur DIGIDIL de GILSON a été réglé pour effectuer des dilutions 1/10 ; d'autres rapports sont possibles ; vérifier les réglages par pesées. Ces dilutions permettent de se placer dans des conditions d'analyses convenables tant en concentration (par rapport à la gamme) qu'en milieu (tampon spectral). Rincer abondamment l'appareil lorsqu'on passe d'un diluant à un autre.

5) RESULTATS - Une feuille de travail portant le numéro des échantillons, leur emplacement sur le plateau de distribution, l'emplacement de la gamme, les dilutions a été établie. La hauteur des pics enregistrés est reportée sur cette feuille de travail, la courbe d'étalonnage tracée et la valeur des échantillons déduite. Tenir compte des blancs. Faire les calculs comme indiqué pour l'analyse concernée.

XLVIII - DOSAGES PAR ABSORPTION ATOMIQUE
ET PAR EMISSION DE FLAMME

La notice du constructeur donne les conditions générales opératoires. Elles sont succinctement rappelées ci-dessous. Des détails supplémentaires (gamme, milieu, calculs) sont indiqués pour les éléments les plus fréquemment dosés au laboratoire.

Ces données ne sont pas impératives et une certaine liberté existe dans le choix de la largeur de fente, de l'intensité du courant de lampe, du réglage du photomultiplicateur (PM), etc...

TAMPON SPECTRAL - LANTHANE . Pour réduire les perturbations et les interférences on introduit un tampon spectral. C'est souvent du Lanthane à 0,4 % en milieu HCl 1 %.

Solution mère à 20 % de Lanthane : Peser 234 g de La_2O_3 dans un erlen de 2 litres + 200 ml d'eau + très lentement 380 ml de HCl.
Agiter, laisser se dissoudre, ajuster à 1 litre.

Solution de base à 0,4 % de Lanthane en milieu HCl 1 %.
Dans une bonbonne de 20 litres, introduire 400 ml de la solution mère à 20 % de Lanthane et 200 ml d'HCl concentré.

ALUMINIUM - L'utilisation délicate de la flamme $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ nous a fait délaier cette technique au profit de la colorimétrie. Rappelons tout de même les conditions opératoires :

Courant de lampe 10 m A	longueur d'onde 309,2 nm
PM R 372 530 V	flamme $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ riche en C_2H_2
fente 160	bruleur 24036 - 03

gamme de 0,5 à 100 mg/l à partir d'aluminium.

ARGENT -

Courant de lampe 6 m A	longueur d'onde 328,1 nm
PM R 372 530 V	flamme air/ C_2H_2 équilibrée
fente 320	bruleur Boling

gamme de 0,1 à 4 mg/l à partir de AgNO_3

CALCIUM

Courant de lampe 3 m A	Longueur d'onde 422,7 nm
PM R 372 460 V	flamme air/ C_2H_2 équilibrée
Fente 160	bruleur Boling

Solution mère à 1.000 mg/l ou 50 meq/l. Peser 2,4973 g de CaCO_3 + 10 ml d'eau + HCl gouttes à gouttes jusqu'à dissolution. Amener à 1 litre avec la solution de base de Lanthane.

Solution fille à 10 meq/l. Prélever 20 ml de la solution mère et amener à 100 ml avec la solution de base de Lanthane.

La présence d'acétate d'ammonium (bases échangeables), d'acide chlorhydrique (triacide), de chlorure de sodium (eau salée) ne modifiant pas les signaux, on a adopté une unique gamme en milieu HCl 1% et Lanthane 0,4 %

meq/l de Ca	0,010	0,020	0,050	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500
ml de solution fille à mettre dans fioles de 250 ml	0,25	0,50	1,25	2,5	5	7,5	10	12,5

Compléter avec la solution de base. Les points faibles de cette gamme seront plus justement obtenus en diluant les points les plus forts.

La solution de lavage est la solution de base.

Eaux. Effectuer les dilutions nécessaires avec du Lanthane. Le résultat est donné en meq/l. Tenir compte des dilutions.

Triacide. Bases Echangeables. Travailler en milieu Lanthane et faire les calculs comme indiqués dans les chapitres correspondants.

CUIVRE -

Courant de lampe 5 m A	Longueur d'onde 324,7 nm
PM R 372 530 V	flamme air/C ₂ H ₂ équilibrée
fente 320	bruleur Boling

gamme de 0,05 à 10 mg/l à partir de cuivre.

FER - L'analyse du fer se fait très facilement à l'autoanalyseur. Rappelons seulement les conditions opératoires en absorption atomique.

Courant de lampe 9 m A	longueur d'onde 248,3 nm
PM R 372 620 V	flamme air/C ₂ H ₂ pauvre
fente 160	bruleur Boling

gamme de 0,1 à 20 mg/l à partir de Fer.

LITHIUM -

Courant de lampe 10 m A	Longueur d'onde 670,7 nm
PM R 372 700 V	flamme air/C ₂ H ₂ riche
fente 80	bruleur Boling

gamme de 0,05 à 10 mg/l à partir de CLi

MAGNESIUM

Courant de lampe 3 m A
PM R 372 460 V
fente 80

Longueur d'onde 285,2 nm
flamme air/C₂H₂ équilibrée
bruleur Boling tourné

- Solution mère à 100 meq/l. Peser 1,216 g de magnésium bien nettoyé. Introduire dans un bécher avec 10 ml d'eau et suffisamment d'HCl pour les dissoudre. Ajuster à 1 litre avec la solution de base de Lanthane.
- Solution fille à 10 meq/l. Prélever 10 ml de la solution mère et amener à 100 ml avec la solution de base de Lanthane.

On a constaté un léger effet dépressif en travaillant dans le milieu acétate d'ammonium servant à l'extraction des bases échangeables. Etant donnée la grande sensibilité de ce dosage il est généralement nécessaire de diluer au moins 10 fois ces extraits et l'interférence de l'ammonium devient alors négligeable. Aussi a-t-on adopté une unique gamme et milieu HCl 1 % et Lanthane 0,40 %.

meq/l de Mg	0,010	0,050	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600
ml de solution fille à mettre dans fioles de 250 ml	0,25	1,25	2,5	5	7,5	10	12,5	15

Compléter avec la solution de base. Les points faibles de cette gamme seront plus justement obtenus en diluant les points plus forts.

La solution de lavage est la solution de base.

Travailler le bruleur tourné à 45°.

Eaux. Effectuer les dilutions nécessaires avec la solution de base. Le résultat est donné en meq/l. Tenir compte des dilutions.

Triacide - Bases échangeables. Travailler en milieu Lanthane et faire les calculs comme indiqués dans les chapitres correspondants.

MANGANESE - Son dosage est fait dans le cadre de l'analyse triacide.

Courant de lampe 3 m A
PM R 372 530
fente 160

longueur d'onde 279,5 nm
Flamme air/C₂H₂ riche
bruleur Boling

Solution à 1.000 mg/l de MnO. Peser 2,2253 g de permanganate de potassium MnO₄K + 200 ml d'eau + 50 ml HCl concentré. Evaporer à sec. Reprendre par 25 ml HCl 1 %. Ajuster à 1 litre avec la solution de base HCl 1% et La 0,4 %.

Solution fille à 100 mg/l de MnO en diluant 10 fois la solution mère (100 ml à 1 litre) avec la solution de base.

Faire la gamme :

mg/l de MnO	1	2	4	6	10	15
ml de solution fille à mettre dans fioles de 250 ml	2,5	5	10	15	25	37,5

Compléter avec la solution de base.

La solution de lavage est la solution de base.

Triacide - Travailler en milieu Lanthane et faire les calculs comme indiqués dans les chapitres correspondants.

PLOMB -

Courant de lampe	5 m A	longueur d'onde	217,0 nm
PM R 372	620 V	flamme air/C ₂ H ₂	équilibrée
fente	320	bruleur	Boling

gamme de 0,1 à 20 mg/l à partir de nitrate de Plomb.

La sensibilité serait meilleure en utilisant le photomultiplicateur R 106 qui répond mieux à cette longueur d'onde.

POTASSIUM - Les résultats sont comparables en émission de flamme et en absorption atomique. On travaille en général en émission de flamme.

pas de lampe		longueur d'onde	766,5 nm
PM R 446	800 V	flamme air/C ₂ H ₂	pauvre
fente	10	bruleur	Boling

Solution mère à 25 meq/l. Peser 1,864 g/l de KCl et amener à 1 litre soit avec une solution d'HCl 1 % soit avec la solution de base HCl 1 %, La 0,4 %.

Solution fille à 2,5 meq/l en diluant 10 fois la précédente (10 à 100) soit avec HCl 1 % soit avec la solution de base.

Faire la gamme :

meq/l de K	0,010	0,020	0,050	0,075	0,100	0,150	0,200	0,250
ml de la solution fille à mettre dans des fioles de 250 ml	1	2	5	7,5	10	15	20	25

Compléter soit avec HCl 1 % soit avec la solution de base.

La solution de lavage est soit HCl 1 % soit la solution de base.

Eaux et Base Echangeables. Effectuer les dilutions nécessaires avec la solution de base.

Le résultat est donné en meq/l. Tenir compte des dilutions.

La présence de Lanthane n'est pas nécessaire au dosage ; mais les dilutions ayant déjà été faites avec du Lanthane pour les dosages du calcium et du magnésium, on gagne du temps en ne refaisant pas de nouvelles dilutions à l'eau. Faire les calculs comme indiqués aux chapitres correspondants.

Triacide. Travailler en milieu HCl 1 % et faire les calculs comme indiqués.

SELENIUM - Un accessoire permettant la formation d'hydrure de sélénium est nécessaire pour avoir une sensibilité suffisante.

La longueur d'onde de travail nécessiterait un photomultiplicateur répondant bien dans l'Ultra Violet (R 106).

N'ayant ni l'un ni l'autre, nos résultats manquent de précision dans les conditions suivantes :

Courant de lampe 10 m A	longueur d'onde 196 nm
PM R 372 700 V	flamme air/C ₂ H ₂ équilibrée
fente 160	bruleur Boling

gamme de 5 à 100 mg/l à partir de sélénium.

SODIUM - Les résultats sont comparables en émission de flamme et en absorption atomique. On travaille en général en émission de flamme.

pas de lampe	longueur d'onde 589,0 nm
PM R 372 800 V	flamme air/C ₂ H ₂ pauvre
fente 10	bruleur Boling

Solution mère à 100 meq/l. Peser 5,844 g de NaCl et amener à 1 litre soit avec une solution d'HCl 1 % soit avec la solution de base HCl 1 %, La 0,40 %

Solution fille à 10 meq/l en diluant 10 fois la précédente (10 ml à 100) soit avec HCl 1 % soit avec la solution de base.

Faire la gamme

meq/l	0,010	0,050	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500
ml de la solution fille à mettre dans des fioles de 250 ml	0,25	1,25	2,5	5	7,5	10	12,5

Compléter soit avec HCl 1 % soit avec la solution de base.

Les points faibles de cette gamme seront plus justement obtenus en diluant les points les plus forts.

La solution de lavage est soit HCl 1 % soit la solution de base.

Eaux et Bases Echangeables. Effectuer les dilutions nécessaires avec la solution de base. Le résultat est donné en meq/l. Tenir compte des dilutions. La présence de Lanthane n'est pas nécessaire au dosage mais les dilutions ayant déjà été faites avec du Lanthane pour les dosages du calcium et du magnésium, on gagne du temps en ne refaisant pas de nouvelles dilutions à l'eau. Faire les calculs comme indiqués aux chapitres correspondants.

Triacide. Travailler en milieu HCl 1 % et faire les calculs comme indiqués.

ZINC

Courant de lampe 5 m A	longueur d'onde 213,9 nm
PM R 372 530 V	flamme air/C ₂ H ₂ riche
fente 320	bruleur Boling

gamme de 0,025 à 5 mg/l à partir de Zinc.

IL - CALCULATRICE H P 97

Le Centre a à sa disposition une calculatrice HEWLETT-PACKARD 97. Les calculs les plus longs du laboratoire ont été programmés et enregistrés sur fiches magnétiques.

1) ANALYSE MECANIQUE - Ce programme a été établi pour un blanc de 0,0150 g de pyrophosphate, une pipette de 20 ml et une tare (capsule des sables) de 13,6910 g. Si ces valeurs changent, le programme sera remanié (voir dernier paragraphe).

1	LBLA	46	3	91	RCL 3
2	-	47	6	92	+
3	STO1	48	9	93	RCL4
4	1	49	1	94	+
5	5	50	0	95	PRINT
6	0	51	-	96	STO 8
7	-	52	.	97	RTN
8	.	53	0	98	LBLc
9	0	54	0	99	1
10	2	55	0	100	0
11	5	56	5	101	0
12	X	57	X	102	ENTER
13	PRTX	58	PRTX	103	RCL 8
14	STO 2	59	STO5	104	÷
15	RTN	60	RTN	105	STO 9
16	LBLB	61	LBLB	106	CLX
17	-	62	1	107	RCL 2
18	RCL1	63	3	108	ENTER
19	-	64	6	109	RCL 9
20	.	65	9	110	X
21	0	66	1	111	PRINT X
22	2	67	0	112	CLX
23	5	68	-	113	RCL 3
24	X	69	.	114	ENTER
25	PRTX	70	0	115	RCL 9
26	STO 3	71	0	116	X
27	RTN	72	0	117	PRINT X
28	LBLC	73	5	118	CLX
29	1	74	X	119	RCL 5
30	3	75	PRTX	120	ENTER
31	6	76	STO 6	121	RCL 9
32	9	77	RTN	122	X
33	1	78	LBLa	123	PRINT X
34	0	79	RCL 4	124	CLX
35	-	80	ENTER	125	RCL 6
36	.	81	RCL 5	126	ENTER
37	0	82	-	127	RCL 9
38	0	83	RCL 6	128	X
39	0	84	-	129	PRINT X
40	5	85	PRINT X	130	CLX
41	X	86	STO 7	131	RCL 7
42	STO 4	87	RTN	132	ENTER
43	RTN	88	LBLb	133	RCL 9
44	LBLD	89	RCL 2	134	X
45	1	90	ENTER	135	PRINT X
				136	RTN

Pour calculer :

- mettre sur ON - RUN - NORM
- passer le programme Analyse Mécanique, face 1 et 2
- taper le poids total d'argile sans taper les virgules
- taper la touche ENTER
- taper le poids de la capsule correspondante (sans virgule)
- taper sur A. On a le % d'argile
- même manoeuvre pour les limons fins : poids total .ENTER.
poids de la capsule et B soit % de limon fin
- taper sables totaux et la touche C - pas d'impression -
- taper sable grossier et la touche D soit % sable grossier
- taper sable fin et la touche E soit % sable fin
- taper la touche fa soit % limon grossier
- taper la touche fb on a la somme des fractions
- taper la touche fc on a le % des diverses fractions ramené à 100 %.

2) GRANULOMETRIE DES SABLES

1	LBLB	20	ST + O	39	RCLC
2	CLRG	21	RCLI	40	÷
3	P = S	22	RCLE	41	RCLD
4	CLRG	23	X ≠ Y ?	42	X
5	PSPO	24	GTO 1	43	PRTX
6	SPC	25	DSP 2	44	ST + O
7	1	26	RCLO	45	RCLO
8	7	27	SPC	46	PRTX
9	PRTX	28	PRTX	47	RCLI
10	STOE	29	STOC	48	DSPO
11	1	30	O	49	PRTX
12	0	31	STOO	50	RCLE
13	0	32	STOI	51	X ≠ Y ?
14	STOD	33	LBLO	52	GTOO
15	LBL 1	34	IS Z I	53	O
16	RTN	35	DSP 2	54	STOI
17	LBLA	36	RCLI	55	SToO
18	ISZI	37	SPC	56	RTN
19	STO I	38	PRTX	57	R/S

Mettre sur ON - MAN - RUN

Passer le programme "granulométrie des sables"

Taper sur la touche B

Taper successivement le poids de chaque tamis en intercallant la touche A
Lorsque les 17 poids ont été tapés (taper 0 si le tamis est vide), sortent dans l'ordre :

poids du tamis
poids ramené à 100 %
poids cumulé
numéro du tamis

3) POROSITE

1	LBLA	16	PRTX	31	X
2	SPC	17	-	32	PRTX
3	PRTX	18	CHS	33	ST + 2
4	STOO	19	STO1	34	RTN
5	RTN	20	RCL0	35	LBLD
6	LBLB	21	O	36	RCL2
7	PRTX	22	.	37	2
8	-	23	4	38	÷
9	CHS	24	X	39	*PRTX
10	O	25	-	40	O
11	.	26	RCL1	41	STO2
12	9	27	÷	42	RTN
13	÷	28	1	43	R/S
14	RTN	29	O		
15	LBLC	30	O		

Mettre sur ON - MAN - RUN

Passer le programme "porosité"

Taper le 1° P₀ et A

1° P₁ et B

1° V_i et C

2° P₀ et A

2° P₁ et B

2° V_i et C

enfin D

On a la moyenne des porosités des deux mesures.

4) HUMUS

1	LBLA	10	ENT	19	PRTX
2	STO1	11	RCL2	20	RCL1
3	RTN	12	-	21	ENT
4	LBLB	13	STO4	22	RCL3
5	STO2	14	PRTX	23	÷
6	RTN	15	RCL4	24	*PRTX
7	LBLC	16	ENT	25	SPC
8	STO3	17	RCL2	26	RTN
9	RCL1	18	÷	27	R/S

Mettre sur ON - RUN - NORM

Passer le programme "Humus"

Taper le ‰ d'humus total et A

‰ acide humique et B

‰ de carbone et C

Sortent dans l'ordre

‰ d'acide fulvique

le rapport $\frac{\text{Ac. Fulvique}}{\text{Ac. Humique}}$

le rapport $\frac{\text{Humus total}}{\text{carbone}}$

5) TRIACIDE

1	LBLA	17	STO2	33	PRTX
2	.	18	RTN	34	CLX
3	O	19	LBLC	35	RCL2
4	1	20	.	36	ENT
5	6	21	O	37	RCL3
6	6	22	O	38	+
7	X	23	9	39	STO4
8	STO1	24	8	40	RCL1
9	RTN	25	X	41	ENT
10	LBLB	26	STO3	42	RCL4
11	.	27	RCL1	43	-
12	O	28	ENT	44	FIX
13	O	29	RCL3	45	DSP1
14	6	30	-	46	PRFX
15	3	31	FIX	47	SPC
16	X	32	DSP1	48	RIN
				49	R/S

Mettre sur ON - RUN - NORM

passer la fiche TRIACIDE

Taper % Silice puis A

% Fe₂O₃ B

% Al₂O₃ C

Apparaissent sur l'imprimante dans l'ordre

% Silice

% Fe₂O₃

% Al₂O₃

rapport moléculaire $\frac{\text{Silice}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$

rapport moléculaire $\frac{\text{Silice}}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$

6) RAPPORTS SOLS ET EAUX SALES

1	LBLA	31	RCL1	61	RCL9
2	STO1	32	ENT	62	ENT
3	RTN	33	RCL2	63	2
4	LBLB	34	+	64	$\frac{\div}{\sqrt{x}}$
5	STO2	35	STO9	65	
6	RTN	36	RCL8	66	STO0
7	LBLC	37	ENT	67	RCL3
8	STO3	38	RCL9	68	ENT
9	RTN	39	$\frac{\div}{\cdot}$	69	RCL0
10	LBLD	40	PRTX	70	$\frac{\div}{\cdot}$
11	STO4	41	RCL3	71	PRTX
12	RTN	42	ENT	72	RCL1
13	LELE	43	RCL5	73	ENT
13	STO5	44	$\frac{\div}{\cdot}$	74	RCL5
15	RTN	45	PRTX	75	$\frac{\div}{\cdot}$
16	LBLa	46	RCL4	76	PRTX
17	STO6	47	ENT	77	RCL6
18	RTN	48	RCL5	78	ENT
19	LBLb	49	$\frac{\div}{\cdot}$	79	RCL5
20	STO7	50	PRTX	80	$\frac{\div}{\cdot}$
21	RCL1	51	RCL3	81	PRTX
22	ENT	52	ENT	82	SPC
23	RCL2	53	RCL7	83	R/S
24	$\frac{\div}{\cdot}$	54	$\frac{\div}{\cdot}$	84	RTN
25	PRTX	55	PRTX	85	R/S
26	RCL4	56	RCL2		
27	ENT	57	ENT		
28	RCL3	58	RCL5		
29	+	59	$\frac{\div}{\cdot}$		
30	STO8	60	PRTX		

Mettre sur ON - RUN - NORM

Passer le programme correspondant

Taper Ca et A
 Mg et B
 Na et C
 K et D
 Cl et E
 SO₄ et fA
 T et fB

Sortent dans l'ordre $\frac{Ca}{Mg}$, $\frac{K + Na}{Ca + Mg}$; $\frac{Na}{Cl}$, $\frac{K}{Cl}$, $\frac{Na}{T}$, $\frac{Mg}{Cl}$

$\frac{Na}{\quad}$

$$\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}$$

$\frac{Ca}{Cl}$ et $\frac{SO_4}{Cl}$

Attention aux résultats s'il manque des valeurs à entrer. On peut taper à la place des valeurs manquantes le signe - (avant de taper les touches A, B...)

7) MODIFICATION D'UN PROGRAMME

Se mettre sur ON et PRGM
Taper GIO et le numéro du pas
Effacer par f DEL
Taper immédiatement la nouvelle instruction
Passer au pas suivant en tapant SST (pour avancer)
Passer au pas précédent en tapant BST (pour reculer).

L - POST SCRIPTUM

Ce dernier chapitre rappelle quelques définitions, donne quelques renseignements qui n'apparaissent pas ailleurs et revient sur des points trop négligés ou oubliés.

Blanc - Il sera fait pour chaque série d'analyse. On n'oubliera pas d'en tenir compte. Ne pas retrancher la hauteur (en mm) du pic du blanc mais la valeur qu'il représente (sauf si l'enregistrement est parfaitement proportionnel comme pour le carbone). Comme on l'a indiqué pour la Silice, il est parfois nécessaire de passer deux fois au Technicon les eaux colorées ou troubles : la 1ère fois avec le réactif provoquant la coloration, la seconde fois sans ce réactif ; on peut ainsi retrancher le signal dû au trouble de l'eau.

Calcination - La montée en température du four à moufle sera progressive et se fera porte entr'ouverte. Un filtre humide pourra être séché à l'étuve avant d'être calciné.

Centrifugation - L'équilibrage des pots à la balance (0,1 g) est obligatoire. Ajuster les poids selon les cas avec quelques billes de verre ou un peu d'eau (dans ou hors le godet). Attention de ne rien renverser dans la centrifugeuse. Etre attentif aux vibrations et bruits anormaux. Si le rotor de la Centrifugeuse Heraeus-Martin Christ-Junior II est bloqué, le retirer avec un arrache-moyeu.

Coefficient de variation - Contrôle. Les enregistrements et les calculs sont systématiquement vérifiés et toute anomalie concernant un échantillon amène une analyse de contrôle. Il arrive qu'il s'agisse d'une erreur grossière de pesée ou de dilution, mais en général le résultat est confirmé. Les reprises demandées par les chercheurs sont aussi pour le laboratoire un moyen de contrôler la reproductibilité du travail. Nous n'avons pas d'échantillons témoins systématiques pour les sols. Par contre nous en utilisons pour les végétaux (Comité Inter institut).

Le coefficient de variation a été calculé pour certaines analyses. Rappelons que si n est le nombre de détermination

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad \text{la moyenne arithmétique}$$

$$v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \text{la variance}$$

$$s = \sqrt{v} \quad \text{l'écart type}$$

$$\text{le coefficient de variation est } CV \% = \frac{100 s}{\bar{x}}$$

Il est de 3 % pour l'azote et le phosphore dans les sols et les végétaux, de 8,5 % pour le calcium par complexométrie des capacités d'échange.

Dilutions - Elles sont faites de telle sorte que le milieu reste le même (par exemple HCl 1 %, Lanthane 0,40 %). Lors d'analyses au Technicon, la solution de rinçage peut souvent être utilisée pour diluer. Parfois l'eau déminéralisée convient ; le vérifier sur les points de gamme.

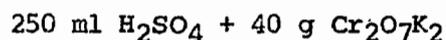
Une dilution est faite pour placer l'échantillon dans une partie significative de la gamme étalon. On veillera à ne pas les faire de façon inconsidérée ; la dilution est trop forte si elle donne un pic inférieur aux points du bas de la gamme

Echantillonnage - Il doit correctement être fait lors de la pesée. L'analyse n'a plus de sens si la prise d'essai n'est pas représentative de l'échantillon.

Equivalent gramme - C'est le quotient du poids moléculaire par la valence de l'anion ou du cation. Le milliéquivalent est le millième de l'équivalent. Exemple :

$$1 \text{ meq de } \text{SO}_4^{2-} = \frac{96}{2} = 48\text{mg} \quad 1 \text{ meq de } \text{Na}^+ = \frac{23}{1} \text{ mg}$$

Mélange sulfochromique - Il sert au nettoyage de la verrerie :



Organisation - On évitera beaucoup d'erreurs et on gagnera du temps si on prend la peine de comprendre le sens d'une manipulation, de distinguer l'important de l'accessoire, de prévoir les temps morts, etc...

Pesées - On pèsera à la balance de précision (0,1 mg) toutes les prises d'essais fines (analyse du phosphore, du fer, des triacides, de l'azote, du carbone, etc...). Une telle précision n'est pas utile pour les analyses mécaniques, les pH, les bases échangeables, etc...

Propreté - C'est la première règle d'un laboratoire d'analyses. Veiller à la propreté des paillasses, du matériel (balance, centrifugeuse, etc...) de la verrerie, etc...

Résines échangeuses d'ions - Le Centre de Hann a une installation générale d'eau déminéralisée. Cette eau est produite au laboratoire grâce à un poste de déminéralisation SADON LS 200. L'eau brute traverse d'abord un filtre à charbon puis une colonne à résines cationiques suivie d'une colonne à résines anioniques et enfin un petit déminéralisateur PLD 59 à résines cationiques et anioniques successives. L'eau produite passe dans une cellule de conductivité qui permet le contrôle de sa qualité et est envoyée par une pompe péristaltique dans un réservoir de 1 m³ d'où elle est distribuée aux différents laboratoires. L'eau produite a une résistivité de l'ordre de 500.000 ohm cm²/cm. Le poste débite environ 400 l/h. Compte tenue de la salinité relativement faible de l'eau distribuée, la régénération doit se faire tous les 10 m³ (la résine anionique devient jaune). Voir la notice du constructeur pour la régénération.

Solution de Zobell - Elle sert a étalonner les potentiomètres
E h = 0,430 volt Ept = 0,183 volt

ferricyanure de potassium 1,1 g/l $K_3Fe(CN)_6$ M/300

ferrocyanure de potassium 1,4 g/l $K_4Fe(CN)_6$ M/300

chlorure de potassium 7,46g/l KCl M/10

Sécurité - Les lunettes de protection doivent être mises dès qu'une projection est à craindre. Utiliser des gants pour manipuler les produits corrosifs. Travailler sous hotte si les vapeurs sont dangereuses. Laisser libre l'accès des extincteurs. Voir l'affiche "Premiers soins au laboratoire" en cas d'incidents.

LI - QUELQUES ADRESSES

A DAKAR

ATELIER DU NEON - Verrerie - Travail du Verre - Rue Félix Eboué
(derrière CGE) B.P. 1628 - Tél. 22.50.71

CAOUTCHOUC ET PLASTIQUE - 125, rue Carnot, B.P. 261 - Tél. : 22.13.98

DAKAR - LABO (PROLABO), 160, Av Lamine Guèye, B.P. 759 - Tél. 21.48.73
21.48.04

HOECHT-AFRIQUE (RIEDEL DE HAËN), Km 4 Rte de Rufisque
B.P. 284 - Tél. : 22.18.75 - 22.43.76

LABOREX (alcool), rue 3 Point E - B.P. 2066 Tél. 23.02.12 - 21.31.31

MAISON DU PLASTIQUE, 41, Av Lamine Guèye, Tél. : 21.20.12

POLYCHIMIE (MERCK), Km 2,7 Rte de Rufisque, B.P. 284, Tél. : 21.33.48

LA ROCHETTE DAKAR (boite carton) Km 13,7 Rte de Rufisque
B.P. 691 - Tél. : 34.01.24 - 34.06.33

SEGOA (gaz) rue Félix Eboué B.P. 45 - Tél. : 22.34.23 - 21.70.25

A L'ETRANGER

ALFRED FRITSCH (tamiseuse) Hauptstrasse 542
658 Idar - Oberstein 1 West Germany

ATELIER CLOUP, B.P. 60 - 94500 CHAMPIGNY SUR MARNE

BIOBLOCK, B.P. 201 - 67022 Strasbourg Cedex

BRAN ET LUBRE, 33, Bd Renard Benoit, 78680 EPONE

CAUBERE (tubes plastiques), 75, Av Jean Jaurès, 75019 PARIS

COMPTOIR LYON-ALEMAND-LOUYOT (métaux précieux), 13, rue de Montmorency
75003 PARIS

DELHOMME, B.P. 35 - 75562 PARIS CEDEX 12

FILTRES DURIEUX, 20, rue Malher, 75004 PARIS

G. FISHER (Robinet plastique) B.P. 31 - 69330 MEYZIEU

GILSON, B.P. 45 - 95400 VILLIERS LE BEL

HERAEUS FRANCE, B.P. 18 Zone industrielle _ 91401 ORSAÏ

ICN PARIS LABO, 49, rue Defrance - 94300 VINCENNES

JOUAN, Zone industrielle de Brais, 44600 ST NAZAIRE

MATERIEL PHYSICO CHIMIQUE, B.P. 4 - 93330 NEUILLY/MARNE
MEDI-SCIENCES, 115, rue de Javel, 75015 PARIS
MERIC (Rayons X), 22 Bd Jean Jaurès, 91290 ARPAJON
METTLER, 8606 Greifensee-Zurich - SUISSE
MINEMET (diviseur), 69 bis rue de Vaugirard, 75006 PARIS
OSI, 141 rue de Javel, 75739 PARIS CEDEX 15
PHILIPS (conductivimètre) 105, rue de Paris, 93002 BOBIGNY
PLASTEC (hotte), 3, rue Rosenwald, 75015 PARIS
PROLABO, B.P. 200, 75526 PARIS CEDEX 11
ROUCAIRE (Metrohm), B.P. 65, 78140 VELIZY
SAOON, B.P. 78 , 92604 ASNIERES
SAULAS, 16, rue du Buisson Saint-Louis, 75010 PARIS
SEFRAM, 74, rue de la Fédération, 75739 PARIS CEDEX 15
SODEMI, 19, Av Carnot, 78290 CROISSY/SEINE
SOFRANIE (Mettler), 2 rue Pocard Prolongée, 92300 LEVALLOIS PERRET
SOIL MOISTURE, P.O. Box 3005 SANTA BARBARA, Californie 93105 - USA
TACUSSEL-TEK-TRADE INTERNATIONAL - S.A., 2 Av d'Aléry, 74000 ANNECY
TAMISOR, 24, rue Sainte Croix de la Bretonnerie, 75004 PARIS
TECHNICON, B.P. 17, 95330 DOMONT

LII - INDEX

A

Absorption Atomique	81-85
Acides fulriques	24
Acides humiques	24
Adresses	99
Aluminium (Abs. At.)	85
Aluminium (Technicon)	64-66
Aluminium (Triacide)	43
Analyse granulométrique des sols	3
Analyse granulométrique des sables	7
Analyse mécanique des sols	3
Analyse mécanique (calculatrice)	90
Analyses physiques des sols	2 à 15
Analyse triacide	41
Argent (Abs. At.)	85
Argiles	3
Azote organique et ammoniacal	18
Azote (Technicon)	67

B

Bases Echangeables	34
Bicarbonates (eau)	50
Bilan ionique	49
Blanc	96
Bleu d'indophénol	18-67
Broyage des échantillons	1

C

Calcaires (sols) (analyse mécanique)	5
Calcination	96
Calcium (Abs. At.)	85
Calcium (triacide)	43
Calculatrice HP 97	90
Capacité d'Echange	35
Carbonates (eau)	50
Carbonates(sol)	21-23
Carbone total	19
Carmhograph	19-23
Centrifugation	96
Chlorocompteur	56
Chlorure	56
Chlorure (Technicon)	69
Coefficient de variation	96
Composés soufrés	31
Conductivimètre	48
Conductivité	48
Conductivité (interprétation)	49
Contrôle	96
Coulométrie	56
Courbes d'humidité	9
Cuivre (Abs. At.)	85

D	
Darcy (loi de)	11
Densité apparente	14
Densité réelle	13
Dilutions	97
E	
Eaux	47-58
Echantillonnage	97
Emission de flamme	81-85
Endredy (Méthode)	38
Equivalent gramme	97
Eriochrome cyanine	64
Extrait aqueux (sols salés)	45
F	
Fer (Abs. At.)	86
Fer libre	38
Fer (Technicon)	71
Fer Total (sols)	37
Fer (Triacide)	43
G	
Granulométrie des Sables	7
Granulométrie des Sables (calculatrice)	91
Gypse	33-52
H	
Humidité (Mesure)	2
Humidité équivalente	9
Humus	24
Humus (calculatrice)	92
Humus (voie sèche)	26
I	
IL 151	81
Indice d'Instabilité Structurale	12
J	
Jarosite	32-52
Jean et Constant	55
L	
Lanthane	85
Limon	3
Lithium (Abs. At.)	86
M	
Magnésium (Abs. At.)	87
Magnésium (triacide)	43

Manganèse (Abs. At.)	87
Manganèse (triacide)	43
Matières Humiques	24
Milliéquivalent gramme	97

N

Nitrates (Technicon)	73
Nitrites (Technicon)	73

O

Olsen (méthode)	40
Organisation du travail	97
Orthophénanthroline	71

P

Pâte saturée	45
Perméabilité	11
Perte au feu (triacide)	41
Pesées	97
p ^F	9
pH (eaux)	50
pH (sols)	16
pH mètre Tacussel	17
Phosphore assimilable (sols)	40
Phosphore assimilable (Technicon)	77
Phosphore total	39
Phosphore total (Technicon)	75
Plomb (Abs. At.)	88
Point de flétrissement	9
Porosité (mottes)	14
Porosité (calculatrice)	92
Potassium (Emission Flamme)	88
Potassium (Triacide)	43
Préparation des échantillons de sols	1
Pyrite	31

R

Résidu (Triacide)	42
Résines échangeuses d'ions	97

S

Sables (granulométrie)	3-7
Séchage des échantillons	1
Sécurité	98
Sélénium (Abs. At.)	89
Silice (Technicon)	78
Silice (Triacide)	42
Sodium (Emission Flamme)	89
Sodium (Triacide)	43
Sols salés analyse mécanique	5
bases échangeables	34
calculatrice	94
extraits aqueux	45
humus	26
pâte saturée	45
pH	16
séchage-broyage	8

Soufre	27-31
Spectrophotomètre (Jean et Constant)	55
Spectrophotométrie (E.F. et A.A.)	81
Sulfates (gravimétrie)	51
Sulfates (néphélogétrie)	53
Sulfochromique (mélange)	97
Sulmhograph	27

T

T (valeur)	35
Tamisage (sols)	1
Tamm (réactif)	38
Tampon spectral	85
Technicon	61
Terre fine	1
Thiocyanate mercurique	69
Titane (Technicon)	80
Titane (triacide)	43
Triacide (analyse)	41
Triacide (calculatrice)	93
Tubes de pompe (Technicon)	61

V

Valeur T	35
Végétaux (dosage)	59
Violet de pyrocatechol	66

W

Wosthoff	19-27
----------	-------

Z

Zinc (Abs. At.)	89
Zobell (solution)	98