

Adaptation de la méthode colorimétrique de Chaudhry et Cornfield au dosage des sulfures dissous dans l'eau d'un sol engorgé

Vincent A. JACQ

Laboratoire de Microbiologie du Sol,
ORSTOM, B.P. 1386, Dakar, Sénégal.

RÉSUMÉ

Une technique de dosage des sulfures dissous dans l'eau des sols engorgés est décrite. Dérivée de celle de Chaudhry et Cornfield (1966) elle en diffère par le procédé d'extraction des sulfures de l'échantillon : celui-ci est directement immergé à froid, dans une solution d'acétates et la phase liquide est séparée par centrifugation.

Les sulfures insolubles, qui ne peuvent être déplacés que par attaque acide à chaud, ne sont pas extraits. Il est montré statistiquement que, dans les sols engorgés soumis à des processus de sulfato-réduction, 95 % au moins des sulfures sont dosés.

Mots-clés : Sulfures dissous — Dosage — Sols engorgés.

PRINCIPE

La méthode de Chaudhry et Cornfield (1966) permet de doser, dans un échantillon de sol, l'ensemble des sulfures : H_2S dissous, sulfures solubles et insolubles. Un traitement de l'échantillon par HCl 4 N, à $60^\circ C$, déplace l'hydrogène sulfuré, qui est entraîné par un courant gazeux, puis piégé dans une solution d'acétates de Zn et de Na .

La méthode rapportée ici a été élaborée en vue de doser uniquement le H_2S et les sulfures dissous. Le traitement à l' HCl est supprimé et l'extraction du H_2S et des sulfures est obtenue par immersion de l'échantillon dans la solution d'acétates, suivie d'une centrifugation.

Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Biol., vol. XIII, n° 2, 1978 : 129-132.

ABSTRACT

A TECHNIQUE ADAPTED FROM CHAUDHRY AND CORNFIELD'S METHOD TO MEASURE SOLUBLE SULPHIDES IN WATERLOGGED SOIL.

A new technique is described, adapted from Chaudhry and Cornfield's method, to measure only soluble sulphides in waterlogged soils. Samples are immersed in an acetates solution, at a low temperature, and the liquide phase is extracted from soil by centrifugation. Insoluble sulphides, as FeS , are not measured. 95 per cent or more, of S^{2-} is recovered in submerged soils where sulphate reducing processes occur.

KEY WORDS : Soluble sulphides — Measurements — Waterlogged soils.

Le dosage est identique dans les deux méthodes : à la solution de sulfures est ajoutée une solution acide de diméthyl-p-phénylène-diamine. Il en résulte la formation du leucodérivé du bleu de méthylène qui se colore en s'oxydant à l'air en présence d'ions NH_4^+ . La coloration bleue obtenue est fonction de la teneur en sulfures; elle est mesurée au spectrophotomètre à 6500 \AA par comparaison avec une courbe étalon.

MÉTHODOLOGIE

RÉACTIFS

Les solutions A, B et C sont préparées plusieurs jours avant le dosage, pour les stabiliser.

— *Solution A* : $\text{CH}_3(\text{COO})_2\text{Zn}$, $2\text{H}_2\text{O}$: 50 g; CH_3COONa , $3\text{H}_2\text{O}$: 12,5 g; eau distillée désaérée q.s.p. 1 litre. Filtrer. En récipient clos, à $+4^\circ\text{C}$, et à l'abri de la lumière, cette solution se conserve 2 semaines.

— *solution B* : eau distillée 40 ml; H_2SO_4 concentré : 5 ml; $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, $24\text{H}_2\text{O}$: 25 g; eau q.s.p. 200 ml. A l'obscurité et à température ambiante, cette solution se conserve 1 mois.

— *solution C* : eau distillée : 700 ml; D.P.P.D. : 1 g; H_2SO_4 concentré 200 ml; eau q.s.p. 1 l. A l'obscurité et à température ambiante, cette solution se conserve 3 semaines.

— *solution D* : elle doit être préparée extemporanément, et utilisée dans les 30 minutes : solution A : 10 ml; solution C : 10 ml; solution B : 2 ml, eau distillée désaérée q.s.p. 100 ml.

COURBE ÉTALON

Juste avant l'emploi, 1,5012 g de Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 1 litre d'eau distillée, désaérée, à 20°C . 5 ml sont dilués 200 fois pour obtenir $1\ \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de S. Un à dix millilitres de cette deuxième solution sont mélangés avec respectivement, et dans l'ordre : 2,5, 2,5 et 0,5 ml de solutions A, C et B; on complète à 25 ml avant homogénéisation.

Les densités optiques sont mesurées après 10 minutes, temps nécessaire à la révélation de la couleur. La courbe étalon passe par l'origine, mais n'est pas exactement rectilinéaire.

PRÉLÈVEMENTS

On utilise des tubes de centrifugeuse d'un volume minimum de 30 ml, munis d'un système de fermeture étanche, comportant un orifice d'admission de gaz. Ces tubes sont tarés, et on y verse 10 ml de solution A; l'atmosphère du tube est remplacée par de l'azote.

Sur le terrain, on prélève de 2 à 5 g de sol, qui sont introduits dans le tube, en évitant tout contact prolongé avec l'air ambiant. On nettoie le bord du tube avant fermeture puis on fait barboter un faible courant de N_2 pendant au minimum 30 secondes. L'échantillon est conservé au frais. Au même endroit, on prélève un échantillon identique (5 à 10 g) de sol, qui est placé dans une boîte à tare pour la détermination de la teneur en eau.

Au laboratoire, les solutions sont extraites par centrifugation. Pour cela, on choisit des tubes de poids voisins, qui sont équilibrés en ajoutant un volume connu de solution A. On centrifuge à 4°C , 10 minutes

à 10 000 g, en augmentant la vitesse de rotation par palliers, pour obtenir un culot bien adhérent.

DOSAGE

Le volume recueilli est peu inférieur ou égal à 10 ml. Il est placé dans une fiole jaugée de 100 ml, dans laquelle on ajoute : 10 ml de solution C et 2 ml de solution B. On complète à 100 ml avec de l'eau distillée, à 20°C , désaérée, et on homogénéise. La couleur est stable après 10 minutes et le reste pendant 3 minutes.

Avant lecture au spectrophotomètre, on dilue si nécessaire, dans la solution D : au 1/2 si le mélange est vert clair; au 1/5^e si le mélange est vert ou bleu pâle; au 1/10^e au-delà; si le mélange est incolore, jaune ou vert très pâle la dilution est inutile.

CALCULS

Données expérimentales

— Soient, pour l'échantillon à doser :

A = tare (en g) d'un tube de centrifugeuse;

B = poids (en g) du tube au retour au laboratoire;

$$B = A + 10 + E + S. \quad (1)$$

où E = eau du sol (en ml \equiv en g)

S = poids (en g) de sol sec

C = volume (en ml \equiv poids en g) de solution d'acétates éventuellement ajouté pour l'équilibrage;

D = volume (en ml \equiv poids en g) de surnageant recueilli après centrifugation;

F = déviation lue au spectrophotomètre;

γ = valeur, en μg de sulfures, correspondant à la déviation F.

— Pour l'échantillon prélevé simultanément pour la mesure d'humidité

T = tare (en g);

P_1 = poids (en g) de la boîte à tare après prélèvement;

P_2 = poids (en g) de la boîte à tare après 24 h à 105°C .

Calcul du volume d'eau contenant les sulfures dissous (E)

L'eau contenue dans $(P_1 - T)$ g de sol humide est de $(P_1 - P_2)$ g. Dans un poids quelconque Q de sol humide, elle sera de :

$$Q \frac{(P_1 - P_2)}{(P_1 - T)}$$

En se reportant à la formule (1), on constate que la quantité de sol humide prélevé pour le dosage est : $E + S = B - A - 10$. La quantité d'eau renfermée dans cet échantillon est donc :

$$(B - A - 10) \frac{(P_1 - P_2)}{(P_1 - T)} = E \quad (2)$$

Calcul de la teneur en sulfures

Le dosage spectrophotométrique est effectué sur D ml, aliquote du volume total obtenu après centrifugation, et qui est en fait $10 + E + C$.

Si dans D ml, la teneur est : γ μ g, dans le volume total de la phase liquide, la teneur est :

$$\gamma \frac{(10 + E + C)}{D} \text{ microgrammes de } S^{=}$$

et dans 1 ml d'eau :

$$X = \frac{\gamma(10 + E + C)}{D} \times \frac{1}{E} = \frac{\gamma}{D} \left[1 + \frac{(10 + C)}{E} \right] \quad (3)$$

Cette teneur X, en microgramme par ml d'eau, est le résultat cherché, exprimé en p.p.m. de sulfures dissous. Dans la formule (3), E peut être remplacé par sa valeur calculée [formule (2)] :

$$X = \frac{\gamma}{D} \left[1 + \frac{(10 + C)(P_1 - T)}{(B - A - 10)(P_1 - P_2)} \right] \quad (4)$$

DISCUSSION : ESTIMATION DE LA VALIDITÉ DE LA MÉTHODE

En l'absence d'autre méthode, la validité de celle qui est décrite ici a dû être vérifiée par des contrôles indirects, consistant à mesurer la quantité de sulfures contenue dans l'eau d'un échantillon de sol, prélevé *in situ*, et auquel a été rajoutée une quantité connue de sulfures.

Dans un dispositif de microparcelles, de 3 sols de rizières différents, à humidité variables (6,8 à 50,2 %) 32 prélèvements ont été faits, et immédiatement subdivisés en 3 fractions :

— une fraction « A », dans laquelle les sulfures ont été dosés immédiatement;

— une fraction « B », dans laquelle les sulfures ont été dosés après ajout d'un volume de 1 à 5 ml d'une solution de Na_2S à 1 μ g.ml⁻¹ de $S^{=}$;

— une fraction « C », utilisée pour la mesure d'humidité.

En estimant que les 3 fractions ont la même humidité, et que les fractions « A » et « B » contiennent la même quantité de sulfures par gramme de sol humide, il est possible de calculer la teneur en sulfures « théorique » d'un ml de surnageant de l'échantillon « B ». Cette valeur théorique est comparée à celle réellement mesurée, et un taux de recouvrement (T %) est défini, en multipliant le quotient « valeur mesurée sur valeur théorique », par 100.

TABLEAU I

Analyse statistique des paramètres pouvant influencer sur le taux de recouvrement des sulfures (T %).

Données : n = 32 échantillons;
T moyen : 96,75 %;
95 % des mesures de T comprises entre 91,21 et 101,96 %;
valeurs extrêmes de T : 87,49 à 103,11 %.

| Corrélations | Coefficient : r* | Droite de régression | T ≥ 95 % pour : |
|---|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Teneur en sulfures de l'échantillon (Se) en μ g × T % | 0,6445 significatif à 0,01 | T = 10,833 Se + 91,35 | Se ≥ 0,34 μ g |
| Humidité du sol (H) en % × T % | 0,4865 significatif à 0,01 | T = 0,137 H + 93,36 | H ≥ 12 % |
| poids de sol prélevé (P) en g × T % | 0,1134 non significatif | pas de droite | pas de valeur |
| Sulfures ajoutés (Sa) en μ g × T % | 0,3419 non significatif à 0,06 | T = 0,902 Sa + 96,75 | Sa ≥ 1,15 μ g |

* r limite, d.d.l. : 31; 0,01 : 0,4487; 0,05 : 0,3494; 0,10 : 0,2960.

En première approximation, ce taux n'est pas toujours satisfaisant, car il varie entre 87,49 % et 103,11 % (tabl. I). Les résultats ont été analysés statistiquement. Des corrélations ont été cherchées entre, d'une part, le taux de recouvrement, et, d'autre part, chacune des quatre variables suivantes : teneur en sulfures de l'échantillon (fraction « A »), humidité du sol (fraction « C »), quantité de sulfures ajoutée à la fraction « B », et poids du sol prélevé (« fraction B »). Les résultats sont exposés au tableau I.

Le taux de recouvrement, que l'on peut assimiler à une mesure de la précision de la méthode, augmente avec la teneur en sulfures de l'échantillon, l'humidité du sol, et à un degré moindre, avec la quantité de sulfures ajoutée; elle est indépendante du poids de sol prélevé.

Ce taux est supérieur à 95 % quand la teneur en sulfures dépasse 0,34 p.p.m., ou lorsque l'humidité est supérieure à 12 % : on constate que ces conditions

sont celles que l'on rencontre dans les sols soumis à des processus de sulfato-réduction pour l'étude desquels cette méthode est particulièrement destinée.

Manuscrit reçu au Service des Publications de l'ORSTOM le 25 juillet 1978.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CHAUDHRY (I. A.), CORNFIELD (A. H.), 1966. — Determination of sulphide in waterlogged soils. *PL. Soil* 25 (3) : 474-479.
- JACQ (V.), 1970. — Méthode colorimétrique de dosage de l'hydrogène sulfuré et des sulfures dans les sols et dans les solutions. Note technique n° 70-12, Centre de Pédologie Biologique du C.N.R.S., doc. *multigr.*, 6 p.