

APPLICATION DES DOSAGES AUTOMATIQUES A L'ANALYSE DES SOLS ⁽¹⁾

Essais effectués au laboratoire des Services Scientifiques Centraux de l'O.R.S.T.O.M.
à Bondy avec l'autoanalyseur Technicon

2^e partie

par

B. DABIN*

Avec la collaboration technique de **J. C. Brion****
et des techniciens du laboratoire des sols de Bondy***

PLAN - Utilisation de l'autoanalyseur Technicon pour les analyses suivantes :

- 1 - Analyse d'un sol ou d'une argile par attaque aux trois acides
Dosages : Aluminium
Fer
Titane
- 2 - Extraction et dosage du fer total
- 3 - Extraction et dosage du fer libre

(1) Ces méthodes ont été présentées au Symposium "Technicon" (Automation in Analytical Chemistry) New-York, sept. 1965.

La première partie (Azote total, Phosphore sous différentes formes) a fait l'objet d'une précédente publication : *Cahier O.R.S.T.O.M., Pédologie*, III, 4, 1965, p.335-366.

* Directeur de recherches O.R.S.T.O.M., S.S.C. Bondy.

** Technicien aux S.S.C. Bondy.

*** H. GUENIN, A. PIANEZZI, J. RIVOALEN, J. VERDONI, N'GUYEN TAN LOÏ

1 - ANALYSE D'UN SOL OU D'UNE ARGILE PAR ATTAQUE AUX TROIS ACIDES

Dosage des éléments principaux (Aluminium - Fer - Titane) par l'autoanalyseur Technicon

Avec la collaboration technique de **H. Guénin, A. Pianezzi et J. Rivolen**

1.1 - Introduction - Principe de la méthode

D'après une méthode proposée par HARRISON, le réactif triacide (acide sulfurique, acide nitrique, acide chlorhydrique) dissout les silicates hydratés et les sesquioxydes dans les sols, les argiles et les roches altérées. Ce réactif laisse un résidu constitué de minéraux inaltérés et en particulier de quartz.

La distinction entre éléments attaqués et non attaqués n'est pas toujours très nette ; cependant, dans les sols tropicaux, les silicates primaires non altérés sont en très faible quantité, et il est possible de séparer les produits de décomposition ou de néoformation des minéraux résiduels et de déterminer les rapports :

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{et} \quad \frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$$

qui sont caractéristiques du degré de ferrallitisation des sols, ou renseignent sur la nature des argiles.

1.2 - Mode opératoire - Résumé

Nous ne pouvons pas donner ici le processus détaillé de l'analyse, mais seulement le principe.

L'attaque se fait sur 1 g de sol, en utilisant le mélange acide sulfurique - 2 parties -, acide nitrique - 3 parties -, à raison de 30 ml, et en rajoutant 20 ml d'acide chlorhydrique. L'attaque se fait sur plaque chauffante, dans un bécher jusqu'à mise à sec. On réalise ensuite une deuxième attaque et une deuxième mise à sec, ce qui provoque un frittage de la silice. Le résidu est lavé avec de l'acide chlorhydrique et filtré. La silice et le quartz restent sur le filtre. Tous les oxydes métalliques, les bases, le phosphore passent en solution. Cette solution est amenée à volume à 250 ml, dans une concentration d'acide chlorhydrique d'environ 5%.

C'est sur cette solution que sont dosés les éléments Al, Fe et Ti, directement par auto-analyseur.

En ce qui concerne la silice restant sur filtre, une partie est dissoute dans la soude à chaud. C'est la silice des silicates. Elle peut être dosée directement par l'autoanalyseur.

La partie non dissoute est constituée de quartz et de minéraux résiduels. Cet insoluble est dosé pondéralement après calcination.

1.3 - Dosage des ions Al, Fe, Ti, par l'autoanalyseur

1.3.1 - DOSAGE DE L'ALUMINIUM

1.3.1.1 - Principe du dosage

L'aluminium donne en solution un complexe coloré avec l'ériochrome cyanine. La coloration est rouge orangé. 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 par une solution concentrée d'acétate de sodium en milieu acétique.

La réaction est assez spécifique ; néanmoins certains ions peuvent donner des interférences importantes, en particulier le cobalt (interférence positive), le chrome et le phosphore (interférence négative). Ces divers ions n'existent qu'en très faible quantité dans les extraits de sol aux trois acides.

1.3.1.2 - Interférence du fer

Comme ion gênant important, il reste surtout le fer à l'état ferrique trivalent, le fer ferreux bivalent n'interférant pas. Les quantités de fer ferrique dans l'extrait triacide sont très importantes, et parfois égales à celles de l'aluminium.

Le fer ferrique est réduit à l'état ferreux par l'acide ascorbique. Des essais ont été réalisés avec une solution pure de sel d'aluminium, en comparaison avec une solution contenant des quantités égales d'aluminium et de fer ; les résultats ont été identiques dans les deux cas (Fig. 1a et 1 b).

En ce qui concerne l'interférence possible du titane, les quantités existant généralement dans les solutions à doser sont inférieures au taux minimum d'interférence.

Le manifold qui a été réalisé, permet de doser des quantités d'aluminium variant de 5 à 80 ppm Al_2O_3 .

1.3.1.3 - Préparation de la solution étalon (solution mère)

Peser 0,529 g d'aluminium métal pur ; attaquer par le mélange triacide jusqu'à dissolution complète ; amener à sec.

Prendre par 10 ml d'HCl pur - diluer à un litre d'eau.

Gamme étalon dans des fioles de 200 ml

Concentration Al_2O_3 ppm	5	10	20	40	60	80
ml de solution mère dans 200 ml d'HCl 1%	1	2	4	8	12	16

1.3.1.4 - Réactifs

Solution de colorant

Pour un litre d'eau :

- ériochrome cyanine Merck 0,350 g
- acétone 100 ml.

Cette solution doit être refaite chaque jour.

(D'après SCHOLÉS (1963), l'acétone empêche la décomposition du complexe d'aluminium, formant un dépôt bleu dans la cuve de mesure).

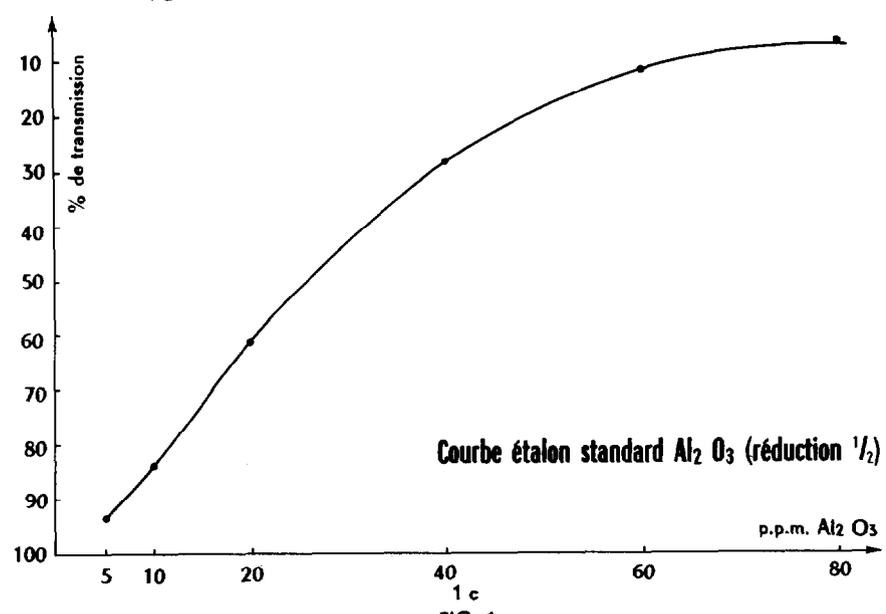
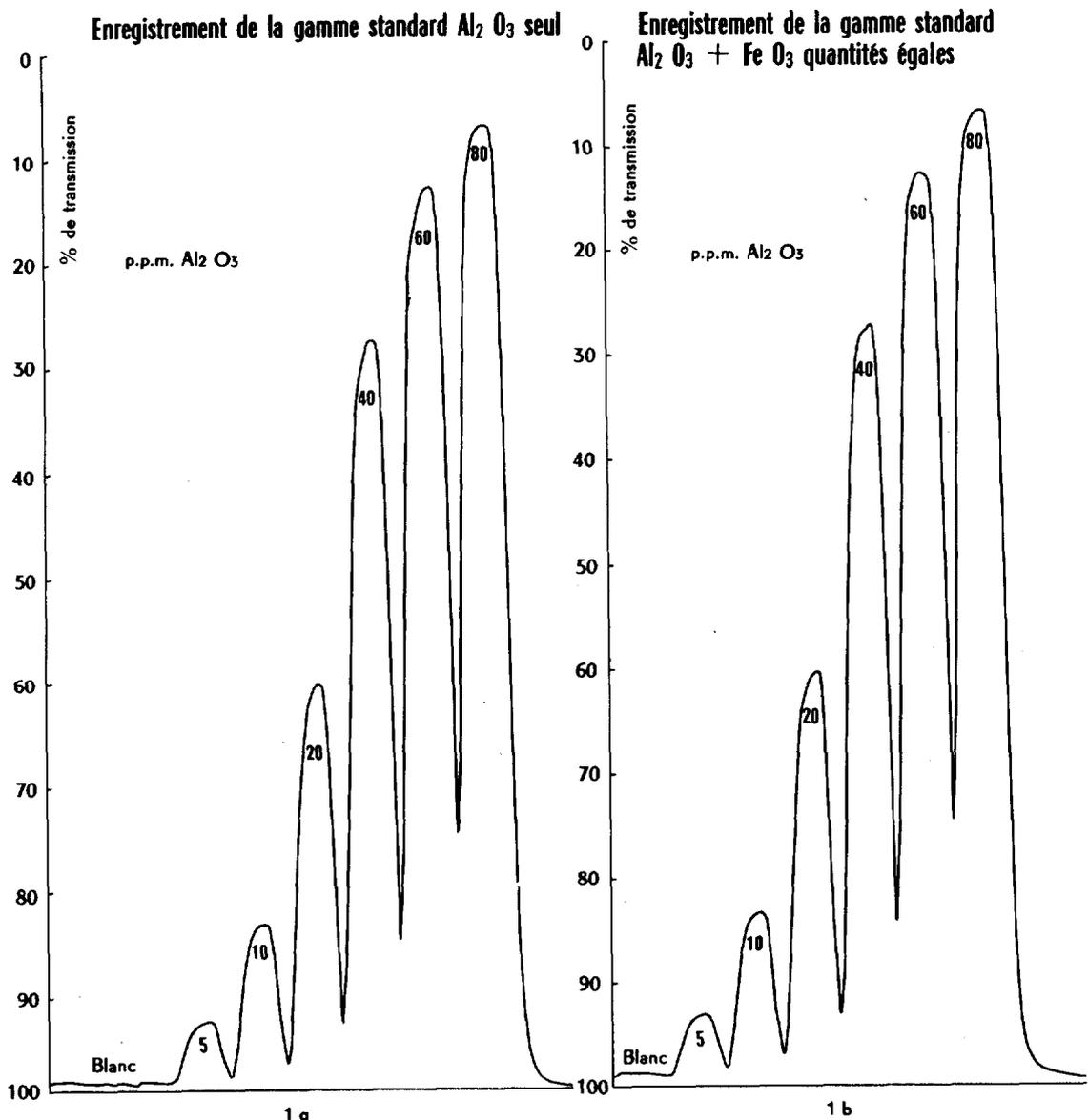


FIG. 1

Acide ascorbique 0,5 %

- 5 g d'acide ascorbique, compléter à 1 litre
- ajouter 10 gouttes de Teepol.

Cette solution peut se conserver plusieurs jours.

Solution tampon pH 6,3

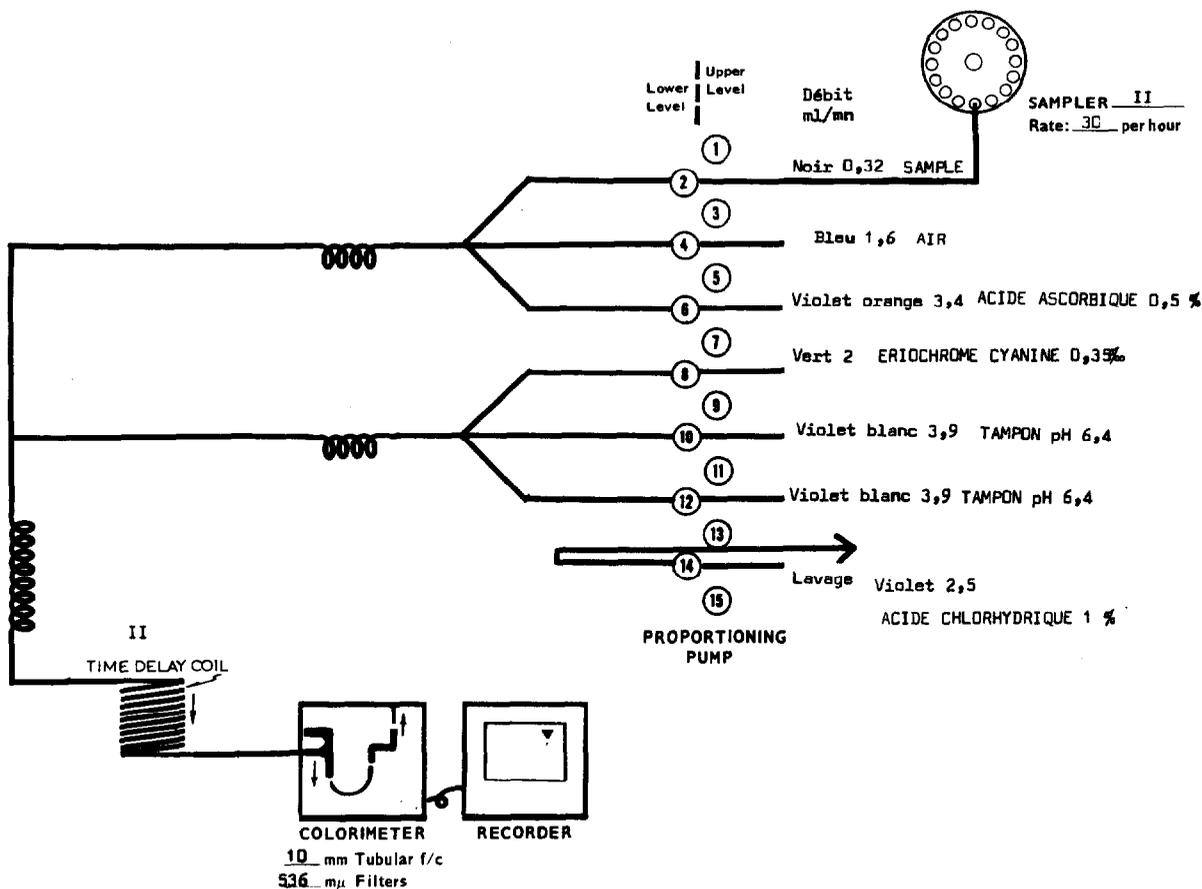
- 400 g d'acétate de sodium
- 10 ml d'acide acétique, compléter à 1 litre
- ajuster le pH au pHmètre.

1.3.1.5 - Colorimétrie

La colorimétrie s'effectue à 536 μ , après un double délai à la température ordinaire.

1.3.1.6 - Manifold Fig. 2 - Vitesse 30 échantillons à l'heure
Bobine double délai.

	METHOD <u>ALUMINE</u>	Date <u>1965</u>
	Reference <u>Méthode Triacide</u>	Signature _____
	Concentration Range <u>5 à 80 ppm Al₂O₃ (solution)</u>	Affiliation <u>O. R. S. T. O. M.</u>
	Type Sample <u>Sol</u>	



1.3.1.7 - Courbe de titration Fig. 1 (p. 80).

1.3.2 - DOSAGE DU FER

1.3.2.1 - Principe

Le dosage du fer total sur l'extrait triacide amené en solution chlorhydrique à 1 %, est effectué par l'autoanalyseur en utilisant l'orthophénantroline, ou 1-10 phénantroline, comme réactif. Le fer ferreux Fe^{2+} donne avec la 1-10 phénantroline un complexe rouge contenant trois molécules de réactif pour 1 Fe^{2+} . La coloration est stable, indépendante du pH entre 2 et 9, et d'un certain nombre d'anions.

L'action du temps, du pH, de la température, de certains ions gênants peut apporter de légères erreurs dans la mesure.

La plupart des ions gênants n'existent qu'en très faible quantité dans l'extrait de sol aux trois acides ; d'autre part, en opérant à pH 3,5, on évite la précipitation des hydroxydes, de même que par addition de citrate de soude. Le temps et la température (ordinaire) sont parfaitement réglés par l'appareil.

Le fer ferrique Fe^{3+} est réduit en fer ferreux Fe^{2+} par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

La solution est amenée à pH 3,5 à l'aide d'un tampon concentré d'acétate de soude et d'acide chlorhydrique.

1.3.2.2 - Réactifs

1 - 10 phénantroline à 0,2 %

- 2 g ajustés à 1 litre d'eau distillée.

Chlorhydrate d'hydroxylamine à 0,5 %

- 5 g ajustés à 1 litre d'eau.

Citrate de soude à 3 %

- 30 g ajustés à un litre

Solution tampon pH 3,5

- Acétate de sodium 250 g dans 500 ml d'eau,
- Ajouter HCl pur pour obtenir pH 3,5 (contrôle au pHmètre),
- Compléter à 1 litre d'eau (vérifier le pH).

1.3.2.3 - Gamme étalon de fer

a - Solution-mère

- Peser 0,700 g de fer pur,
- Attaquer par le mélange triacide,
- Amener à sec,
- Reprendre par 10 ml d'acide chlorhydrique,
- Compléter à 1 litre,
- 1 ml = 1 mg Fe_2O_3

b - Solution standard

- Dans 200 ml de solution HCl 1 %

Concentration en ppm Fe_2O_3	5	10	20	40	60	80	100
ml de solution mère	1	2	4	8	12	16	20

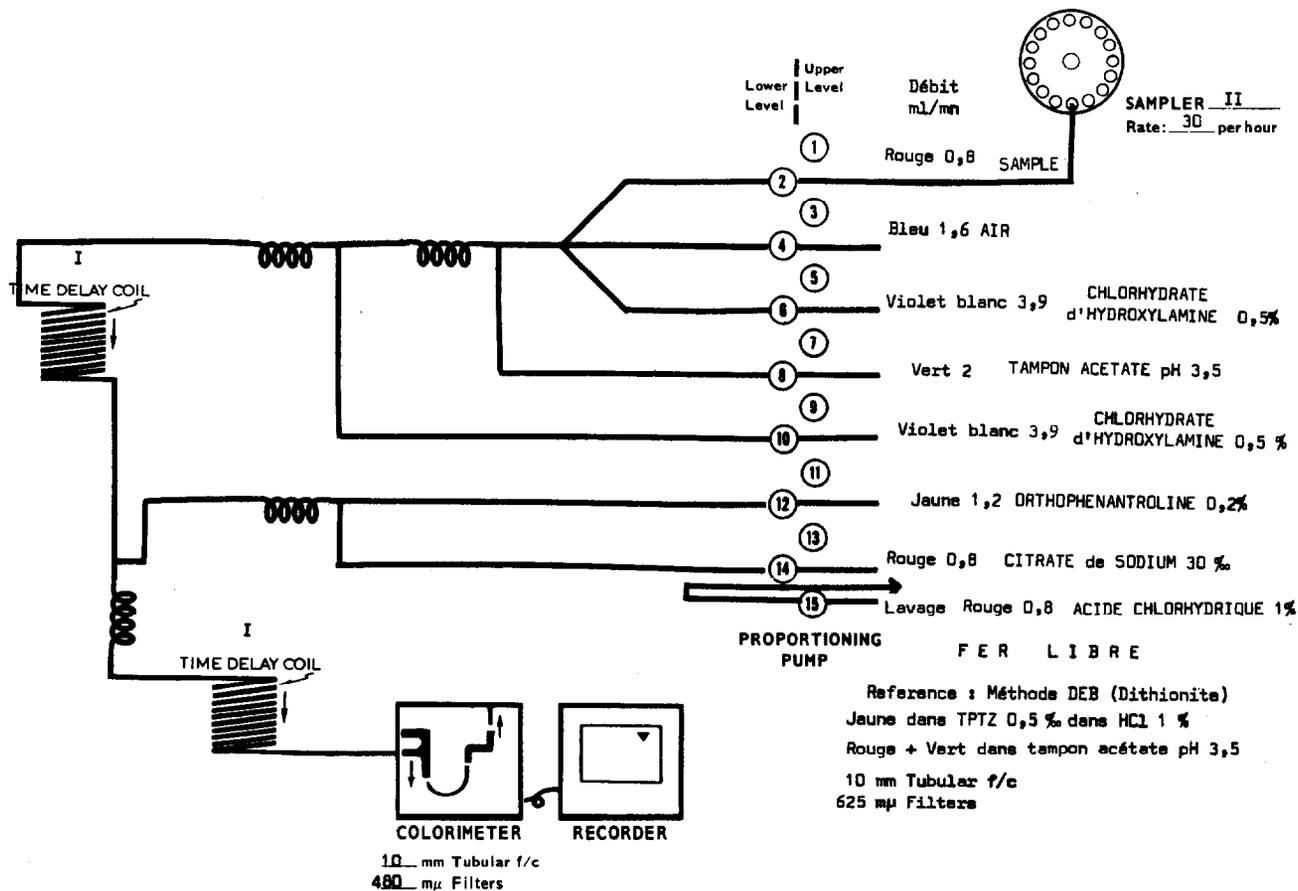
1.3.2.4 - Manifold Fig. 3

- 30 échantillons à l'heure,
- 1 délai simple pour la réduction,
- 1 délai simple pour la coloration.

TECHNICON®
AutoAnalyzer®
 methodology

METHOD FER TOTAL
 Reference Triacide et chlorhydrique
 Concentration 5 à 100 ppm Fe₂O₃ (solution)
 Type Sample Sol

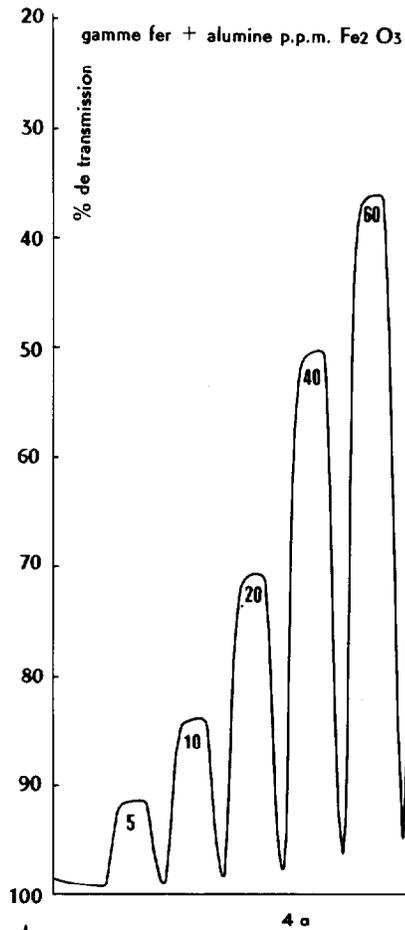
Date 1965
 Signature _____
 Affiliation O. R. S. T. D. M.



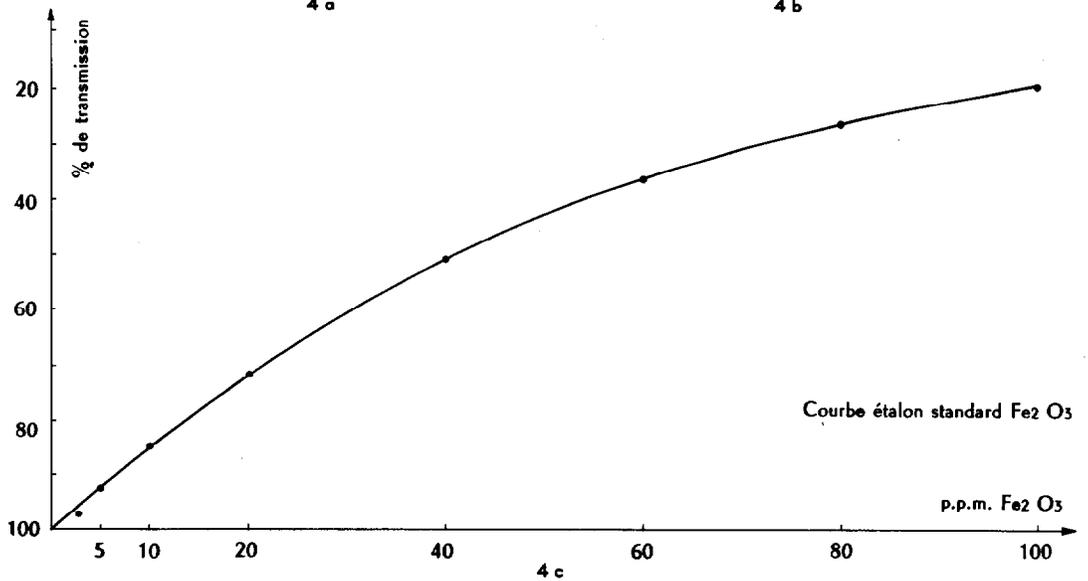
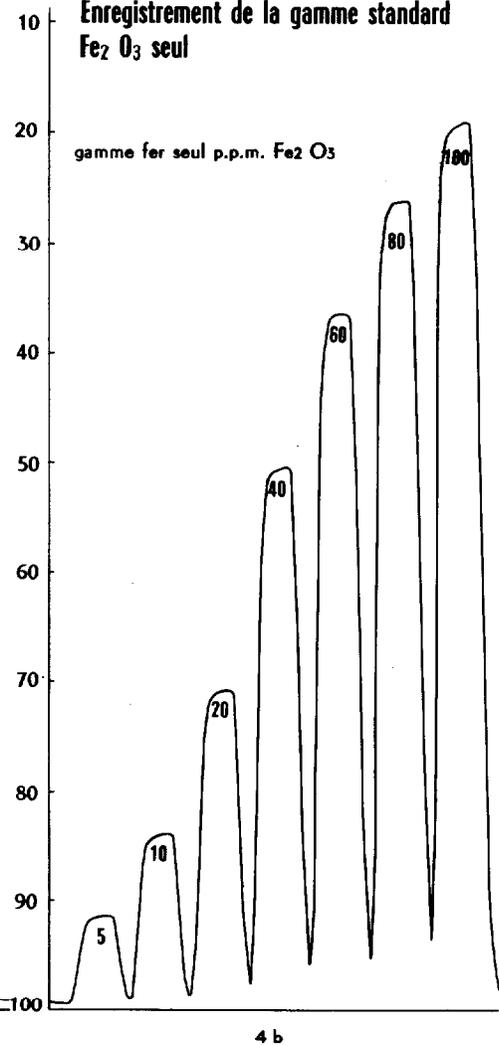
1.3.2.5 - Courbe de titration

- Comparaison de gammes $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ et Fe_2O_3 seul
Fig. 4.

Enregistrement de la gamme standard
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ quantités équivalentes



Enregistrement de la gamme standard
 Fe_2O_3 seul



1.3.2.6 - Résultats obtenus. Comparaison avec les dosages chimiques

1.3.2.6.1 - PRINCIPE DES DOSAGES CHIMIQUES

Fe_2O_3 est dosé chimiquement par réduction au chlorure stanneux ($SnCl_2$) et oxydation par le bichromate de potassium, comme il est décrit dans la méthode de dosage du fer total et du fer libre.

Al_2O_3 est dosé par différence entre la somme $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ et le résultat de Fe_2O_3 obtenu séparément. La somme $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ est dosée par complexation à l'E.D.T.A. à pH 5 à chaud. Un excès d'E.D.T.A. est ajouté à la solution de fer + aluminium (le titane n'interfère pas). La quantité d'E.D.T.A. qui n'a pas réagi est dosée par le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) en présence d'un mélange ferrocyanure - ferricyanure et de 3-3' diméthyl naphthidine.

1.3.2.6.2 - RESULTATS

Plusieurs tableaux de résultats permettent de comparer les dosages de Al_2O_3 et Fe_2O_3 par l'autoanalyseur et par les méthodes chimiques décrites ci-dessus.

**Tableau 1 -
ANALYSE TRIACIDE
Comparaison du dosage chimique et du dosage par l'autoanalyseur
 Fe_2O_3 et Al_2O_3 sur argiles**

Echantillons	Al_2O_3			Fe_2O_3	
	Autoanalyseur		Dosage chimique	Dosage par l'autoanalyseur	Dosage chimique
	1er passage	2ème passage			
D 534					
MS 12	35	35.4	34.4		
31	32	31.8	28.3		
32	31.4	31.6	30	19.4	19.5
MS 41	35	35.4	34.4	12	11.5
42	35	36	34.3	11.6	12.2
MJ 21	36	36.6	35.9	13	13.6
MJ 41	33	33.6	32.4	15	15.3
42	35	35.6	34.7	17	17.4
43	36.6	36	35.3	18.6	18.9
44	36	37.4	35.7	19.2	19.4
MJ 62	33	33.6	33.3	15.4	15.5
MJ 93				16	16.6
94	35.2	35.6	35.7	9.4	9.3
95	35	35.6	34.7	6.2	6.7
MJ 102	37.6	38.4	39.5		
103				11.6	10.9
114	30	30.6	29.6	16.6	17.7
122	31.6	32.6	32.5	12.6	13
123	31.4	32.4	32.4	13.4	14
D. 235 témoin	10	10.2	8.8	5	4.8

Tableau 2
ANALYSE TRIACIDE
Comparaison du dosage chimique et du dosage par l'autoanalyseur
Fe₂O₃ et Al₂O₃ sur argiles

Echantillons D. 534		Fe ₂ O ₃ Chimique	Fe ₂ O ₃ Autoanalyseur	Al ₂ O ₃ Chimique	Al ₂ O ₃ Autoanalyseur
BJS	42	18.30	16.40	36.00	34.40
	83	11.00	11.40	37.40	37.40
FB	212			35.00	37.00
	222	11.40	11.40	30.00	31.20
	312	12.20	12.00	32.00	32.40
	313	5.00	6.20	30.00	29.20
	332	22.00	20.00		
	333	19.70	19.40	35.10	35.00
	334	14.30	15.00	32.60	34.60
FS	92	10.50	11.00	32.50	34.60
	211	12.00	11.40	33.10	35.00
	212	12.10	11.80	34.80	34.60
	291	13.60	13.00		
	302	10.80	11.00		
	322	11.10	11.00		
	332	18.00	16.80	27.50	29.60
FTS	32	16.40	18.40		
	54	5.00	5.00	35.80	33.20
	62	15.90	14.00	31.80	32.00
MS	52	13.80	13.60	34.40	34.00
MJ	53	7.00	7.80	28.00	30.40

Les résultats concordent bien dans la plupart des cas ; parfois des différences de l'ordre de 2 % en valeur absolue peuvent apparaître. Pour déterminer l'origine de l'erreur, nous avons effectué un troisième dosage chimique, qui consiste à déterminer la somme des sesquioxides (Fe₂O₃ - Al₂O₃ - TiO₂) par précipitation à l'hexaméthylène tétramine à pH 5, puis filtration, calcination et pesée. Compte-tenu de la teneur en titane (TiO₂) qui varie de 1 à 3 %, il semble que certains dosages chimiques (surtout Al₂O₃) soient systématiquement trop forts, d'où les différences qui peuvent apparaître avec l'autoanalyseur dans certains cas.

Tableau 3
ANALYSE TRIACIDE

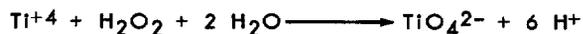
Comparaison du dosage chimique et du dosage par l'autoanalyseur
Fe₂O₃ et Al₂O₃

Echantillons D. 529	Al ₂ O ₃ Autoanalyseur	Al O ₃ Chimique	Fe ₂ O ₃ Autoanalyseur	Fe ₂ O ₃ Chimique	Sesquioxydes totaux par voie chimique
F 11	3.50	3.55	0.87	0.84	4.15
12	5.50	4.85	1.80	2.20	9.15
13	10.50	11.10	3.00	3.30	15.20
14	15.50	16.05	4.50	4.60	22.30
15	14.00	13.90	3.50	4.20	18.30
16	13.00	12.85	3.00	4.50	18.95
F 21	3.50	4.95	1.20	1.50	5.60
22	6.00	7.65	1.60	1.80	8.80
23	13.50	14.40	3.00	3.30	18.30
24	16.50	16.70	4.25	4.40	21.80
25	16.50	15.90	6.50	6.70	23.90
F 301	3.00	3.45	1.30	1.50	4.35
302	3.50	4.05	1.50	2.00	5.75
303	5.00	5.85	2.20	2.60	8.20
304	7.00	7.40	3.00	3.30	10.45
305	7.00	7.65	3.00	3.30	10.75
S 571	3.50	4.70	1.20	1.40	6.50
572	9.00	10.20	2.30	2.50	12.50
573	14.00	15.90	3.10	3.50	20.55
574	14.00	16.70	5.10	5.60	21.35
575	14.00	16.70	4.50	4.80	19.10
Témoins D. 235	7.50	8.40	4.10	4.50	13.40
Coefficient de corrélation Al ₂ O ₃ chimique - Al ₂ O ₃ autoanalyseur r = 0,995 N = 56			Coefficient de corrélation Fe ₂ O ₃ chimique - Fe ₂ O ₃ autoanalyseur r = 0,993 N = 59		

1.3.3 - DOSAGE DU TITANE

1.3.3.1 - Principe

Si l'on traite une solution de cation Ti⁴⁺ en milieu sulfurique par l'eau oxygénée, elle se colore en jaune ou orangé suivant la teneur en titane.



La coloration est instantanée et stable indéfiniment. On colorimètre vers 420-430 mμ.

Une forte quantité de Fe³⁺ peut interférer par sa couleur propre ; on y remédie par addition d'acide phosphorique.

1.3.3.2 - Réactifs

- Eau oxygénée "électro" à 3% (10 volumes),
- Acide sulfurique 1/8 dans l'eau,
- Acide phosphorique 1/3 dans l'eau,
- Acide chlorhydrique à 5%.

1.3.3.3 - Solution étalon

Peser dans un creuset de platine 0,6003 g de fluorure double de titane et de potassium correspondant à 0,2 g de TiO_2 .

Ajouter quelques gouttes d'eau, puis SO_4H_2 concentré ; évaporer à sec.

Répéter deux fois l'opération.

Dissoudre dans SO_4H_2 à 5%.

Amener à 200 ml avec SO_4H_2 5%.

1 ml de cette solution correspond à 1 mg de TiO_2 .

Solutions standard

La gamme standard est la suivante :

ppm TiO_2	5	10	20	40	60	80	100
ml de solution mère dans 200 ml d'HCL à 5%	1	2	4	8	12	16	20

1.3.3.4 - Manifold . Fig.5.

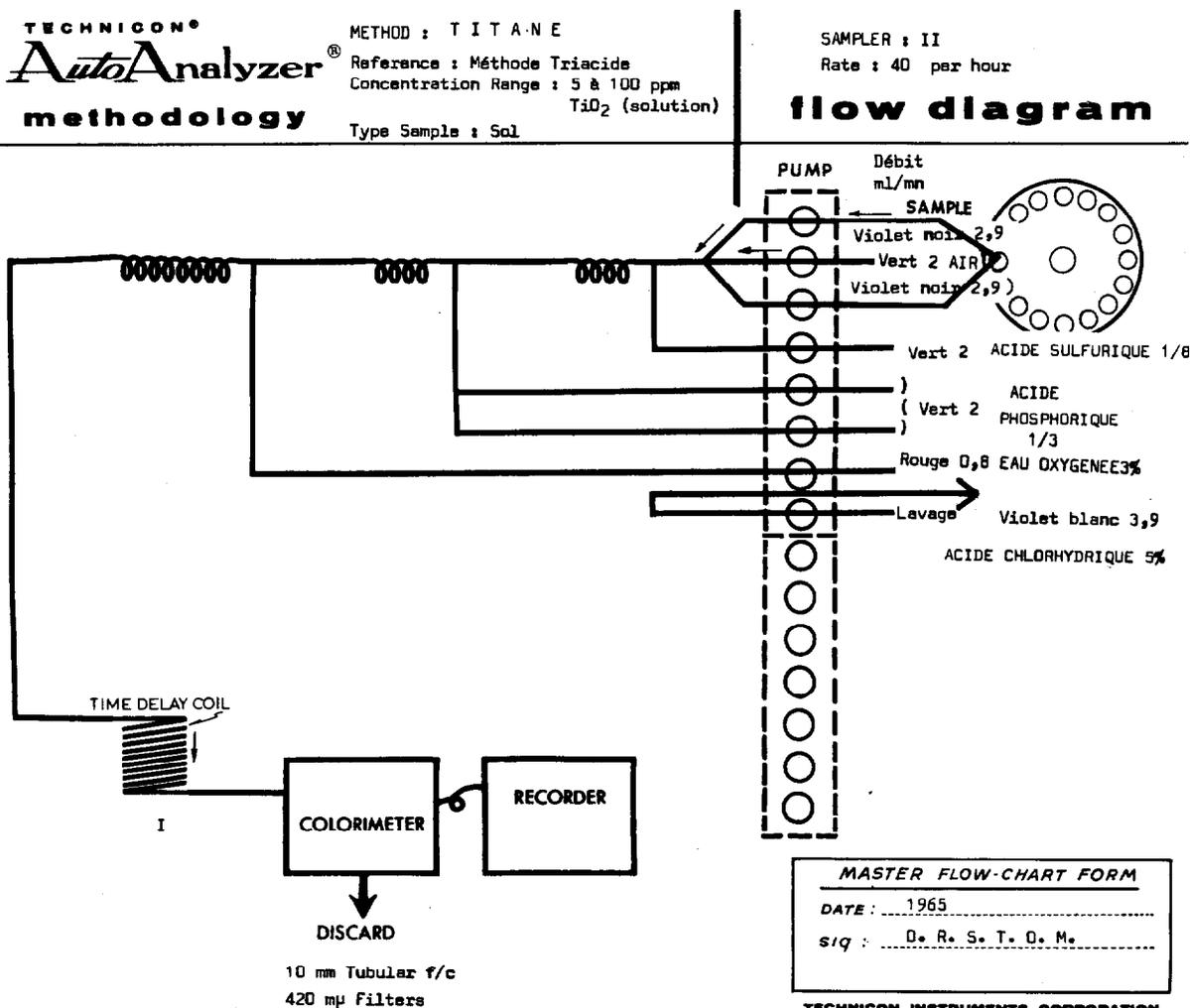
40 échantillons à l'heure, 1 délai simple.

TECHNICON®
AutoAnalyzer®
methodology

METHOD : TITANE
Reference : Méthode Triacide
Concentration Range : 5 à 100 ppm
 TiO_2 (solution)
Type Sample : Sol

SAMPLER : II
Rate : 40 per hour

flow diagram



1.3.3.5 - Enregistrement de la gamme standard et courbe de titration

Fig. 6

Enregistrement de la gamme standard TiO_2

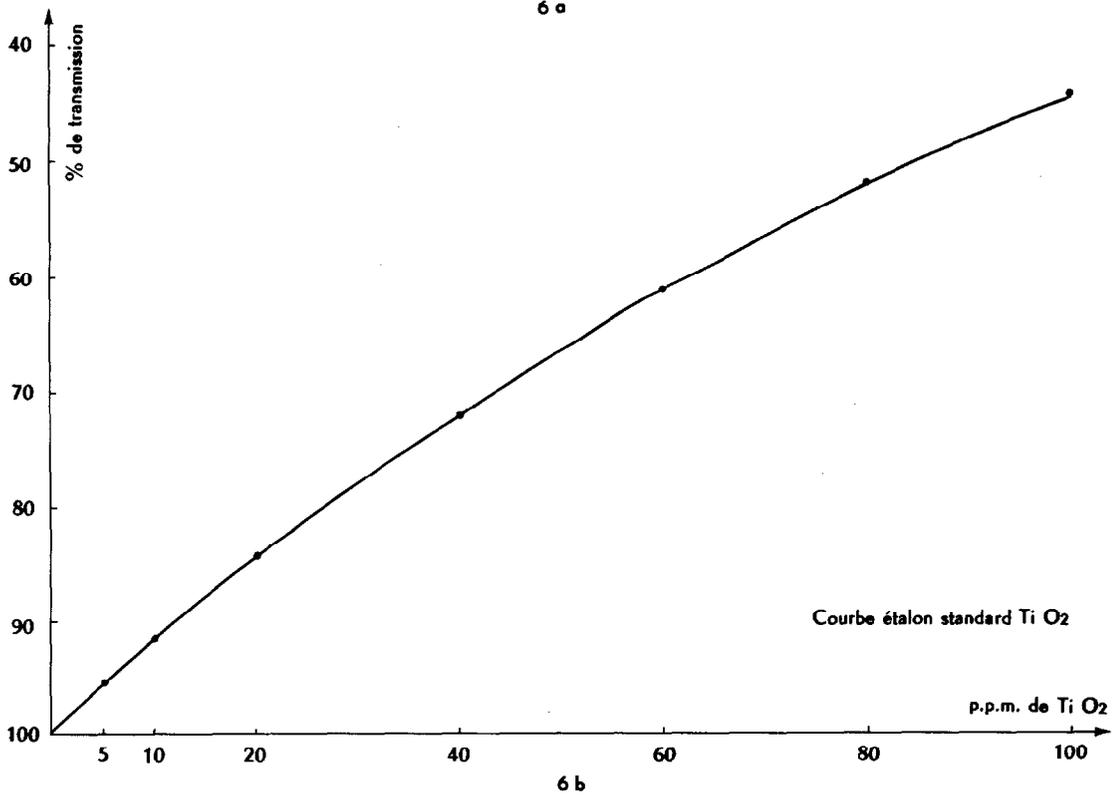
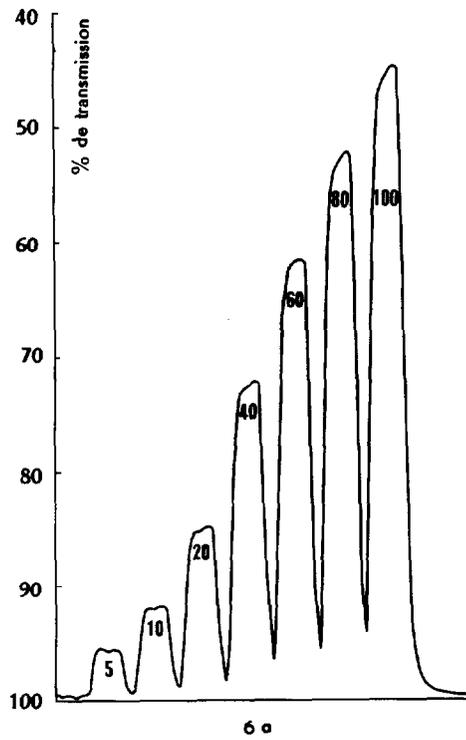


FIG. 6

1.3.3.6 - Dilutions

1.3.3.6.1 - DOSAGE DE TiO_2

On opère sur la solution d'attaque sans dilution (1 g de sol pour 250 ml) ; on peut doser de 0,125 % à 2,5 % dans le sol, soit de 5 à 100 ppm. Au delà de 2,5 %, il faut diluer deux fois la solution. Il est très rare dans les sols d'avoir plus de 5 % de titane.

1.3.3.6.2 - DOSAGE DE Al_2O_3 ET Fe_2O_3

Les gammes étalon sont lisibles de 5 à 60 ppm pour Al_2O_3 et de 5 à 80 (et même 100 ppm) pour Fe_2O_3 .

Sans dilution , cela correspond à		0,125 % à 1,5 % Al_2O_3 ,
		0,125 % à 2 % Fe_2O_3 ,
Dilution 1/5	de	0,625 % à 7,5 % Al_2O_3 ,
		0,625 % à 10 % Fe_2O_3 ,
Dilution 1/20	de	2,5 % à 30 % Al_2O_3 ,
		2,5 % à 40 % Fe_2O_3 ,
Dilution 1/40	de	5 % à 60 % Al_2O_3 ,
		5 % à 80 % Fe_2O_3 ,

Même avec cette dilution, la précision en valeur absolue est de 1 % de Al_2O_3 , ce qui, compte-tenu des fortes quantités présentes, ne donne pas plus de 2 % d'erreur relative.

1.3.3.7 - Résultats

Les tableaux 4, 5 et 6 donnent une comparaison entre les dosages de titane (TiO_2) par colorimétrie manuelle et les dosages à l'autoanalyseur, puis une comparaison entre la somme ($Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$) obtenue par dosage autoanalyseur, et la somme des sesquioxydes déterminée directement par précipitation à l'héxaméthylène tétramine à pH 5, calcination et pesée.

1.4 - Conclusion

L'autoanalyseur Technicon permet un dosage direct et rapide des ions Al, Fe et Ti sur les liquides d'extraction de l'attaque triacide ; les résultats sont identiques à ceux obtenus manuellement par les méthodes chimiques classiques.

Bibliographie

DOCUMENTS TECHNICON.

CHARLOT (G.) - 1961 - *Dosages colorimétriques des éléments minéraux*. 2ème éd. Masson.

OLLAT (Ch.) et PELLOUX (P.) - 1958 - Analyse d'un sol ou d'une argile par attaque aux trois acides. Ronéo O.R.S.T.O.M.

SCHOLES (Ph.) et THULBOURNE (C.) - 1963 - Automatic procedures for the colorimetric analysis of Iron and Steel - making Slags. *Analyst*, vol.88.

Tableau 4
ANALYSE TRIACIDE

Echantillons série n°1	TiO ₂ % Dosage manuel	TiO ₂ % Dosage par l'autoanalyseur	Echantillons série n°2	TiO ₂ % Dosage manuel	TiO ₂ % Dosage par l'autoanalyseur
D.538			D.538		
A 1332	1	1.10	1230	1.65	1.80
1336	1	1.10	1232	1.65	1.80
1340	0.80	1.10	1370	1.50	1.70
1344	1	1.15			
1360	2.05	1.95	D.536		
1362	1.85	1.85	NJ 271	0.20	0.40
1374	1	1.25	273	0.50	0.70
1376	1.30	1.40	275	0.80	0.90
1384	1	1.15	NJ 473	1	0.75
1388	1.40	1.40	476	1.40	1.50
1398	1	1.15	NJ 723	1	0.90
1402	1.60	1.60	833	0.40	0.45
1410	1	1.25	NK 123	0.30	0.40
1416	0.80	1.05	293	0.90	1.05
1424	1.50	1.55			
D.538			D.535		
A 13	1.25	1.40	AK 92	1.10	1.15
20	1.25	1.40	93	1.10	1.15
21	1.25	1.20	AK 102	0.40	0.55
49	1	1.20	CC 122	0.40	0.30
86	1	1.15	123	0.80	1
D.235			MO 12	0.80	1.05
témoin	0.60	0.80	13	0.80	1.05
			MO 142	0.90	1.10
Coefficient de corrélation TiO ₂ manuel - TiO ₂ autoanalyseur r = 0.96 N = 41					

Tableau 5
ANALYSE TRIACIDE
Comparaison du dosage chimique et du dosage par l'autoanalyseur
Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂

Dossiers	Echantillons	Autoanalyseur			Dosage chimique	A.A.
		Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Somme des sesquioxydes	Somme de S A.A. calculée sans TiO ₂
D. 535 (argiles)	AK 93	23	11		35.70	34
	CC 123	24.5	10		37.60	34.5
	MO 12	28	13		42.75	41
	MO 13	26	17.5		46.05	43.5
	MO 214	28	7.5		38.30	35.5
	PD 223	27.5	21.5		54.15	49
	PD 253	32.5	7		40.55	39.5
D. 535 (sols)	MD 212	12.5	3.75		16.95	16.25
	214	19	7		27.55	26
	SI 22	16.25	9.50		27.05	25.75
	SI 62	17.25	9.75		27.75	27.00
	SI 102	7	4.50		12.30	11.50
						avec TiO ₂
D. 536 (sols)	MJ 271	2.25	0.70	0.40	2.25	3.35
	273	7.50	1.20	0.70	10.45	9.40
	275	12.50	3.25	0.90	16.25	16.65
	473	8.75	3.50	0.75	13.55	13.00
	476	17.75	1.75	1.50	22.55	21.00
	723	12.75	10.00	0.90	24.30	23.65
	833	4.50	1.40	0.45	6.75	6.35
	MK 123	4.00	1.25	0.40	5.75	5.65
	293	16.75	4.50	1.05	22.15	22.30
	D. 235	témoïn	7	4.40	0.60	12.80

Tableau 6
ANALYSES TRIACIDES

Dossiers	Echantillons	Dosages à l'autoanalyseur				Dosage chimique pondéral
		Al ₂ O ₃ (a)	Fe ₂ O ₃ (b)	TiO ₂ (c)	∑ Somme = a + b + c	∑ expérimental
Argiles 0-2μ						
D.538	1230	24.00	14.50	1.80	40.30	40.20
Liban	1232	24.00	13.00	1.80	38.80	40.30
	1370	24.00	14.00	1.70	39.70	39.90
	1250	22.00	15.00	1.30	38.30	39.35
	1280	28.00	14.00	0.85	42.85	39.65
Sols						
D.540	YB 13	20.75	11.50	0.95	33.20	32.65
R.C.A.	YB 22	21.50	18.50	3.10	43.10	42.30
	YB 42	17.50	7.50	0.95	25.95	26.05
	YB 102	18.75	12.00	2.25	33.00	33.65
	YB 122	21.20	13.25	1.55	36.00	36.30
	YB 141	22.75	16.50	1.50	40.75	38.50
	YB 182	20.25	13.50	2.00	35.75	34.20
Sols						
D.541	KB	22.50	6.10	1.00	29.60	29.60
Tchad	KL	3.50	0.70	0.30	4.50	3.25
	NM	16.00	4.00	0.30	20.30	21.85
Fractions 0-5μ						
D.535	RNK 333	33.00	7.00	0.85	40.85	40.95
Gabon	RNK 15	35.50	7.00	1.30	43.80	43.25
	RNK 53	29.00	4.00	0.30	33.30	33.35
<p align="center">Coefficient de corrélation Somme des sesquioxydes dosage pondéral - dosage autoanalyseur r = 0,997 N = 28</p>						

2 - DOSAGE DU FER TOTAL

Avec la collaboration technique de **J. Verdoni et N'Guyen Tan Loi**

2.1 - Introduction

Le fer total peut être dosé directement dans le sol sans effectuer l'attaque triacide : une simple attaque chlorhydrique suffit. Les résultats obtenus sont très voisins de ceux de l'attaque triacide.

2.2 - Extraction

Dans le cas de la méthode chimique habituelle, l'extraction se fait sur 5 g de sol broyé et passé au tamis module 24 (0,2 mm).

- Ajouter 30 ml de HCl concentré, et faire bouillir pendant 5 heures au bain de sable,
- Laver à l'eau, filtrer et recueillir dans des béchers de 250 ml,
- Traiter par H₂O₂ (électro) 2 à 5 ml, sous verre de montre,
- Concentrer à 80 ml, puis filtrer et compléter à 100 ml.

2.3 - Le dosage chimique

Il se fait sur 20 ml de solution + 10 ml HCl au 1/2. Fe³⁺ est réduit en Fe²⁺ par SnCl₂ (décoloration de la solution), l'excès de SnCl₂ est oxydé par le chlorure mercurique avec formation d'un précipité blanc.

Le fer Fe²⁺ est transformé en Fe³⁺ par le bichromate de potassium N/50 en présence de diphénylamine.

2.4 - Le dosage à l'autoanalyseur

La solution est diluée 100 fois, 5 ml amenés à 500 ml ; ajouter HCl (environ 3,5 ml par fiole) de façon que l'acidité finale soit de 1% de HCl.

Le dosage se fait à l'**orthophénantroline** comme dans le cas du fer provenant de l'attaque triacide - Colorimétrie à 480 mμ (voir manifold et courbes étalon, fer-triacide).

2.5 - Méthode simplifiée

En raison des faibles quantités de solution nécessaires pour le dosage à l'autoanalyseur, l'attaque peut se faire sur 1 g de sol, avec 10 ml de HCl concentré, dans des matras de 50 ml.

Le traitement à l'eau oxygénée a lieu de la même façon que précédemment.

- Après concentration à 50 ml et filtration, le liquide est complété à 100 ml ce qui donne une acidité voisine de 10 % de HCl,
- 5 ml de cette solution sont dilués dans 100 ml d'eau ; l'acidité finale est d'environ 0,5 % de HCl.

Ces dilutions peuvent se faire rapidement avec un doseur automatique (Filamatic) ; le liquide dilué est passé à l'autoanalyseur.

2.6 - Résultats

Comparaison des résultats entre le dosage à l'autoanalyseur et le dosage chimique classique

Tableau 7
DOSAGE DU FER TOTAL

Comparaison du dosage chimique et du dosage à l'autoanalyseur Attaque sur 5 g
Fe₂O₃ %

Echantillons	Dosage chimique	Dosage par l'autoanalyseur
99	6.48	6.20
12	6.84	6.72
17	4.63	4.40
35	2.88	2.84
44	6.47	6.72
47	6.18	6.12
52	6.52	6.40
55	7.22	7.08
70	6.65	6.40
80	7.13	7.00
87	5.25	5.08
100	3.35	3.52
104	4.74	4.76
105	5.77	5.60
109	5.94	5.92

Coefficient de corrélation
Dosage chimique - Dosage autoanalyseur
r = 0.994 N = 15

Tableau 8
DOSAGE DU FER TOTAL

Comparaison du dosage chimique et du dosage à l'autoanalyseur Attaque sur 1 g Fe₂O₃ %

Echantillons		Dosage par l'autoanalyseur avec destruction M.O.	Dosage par l'autoanalyseur sans destruction M.O.	Dosage chimique
6.1.64	3 B	4.08	4.24	4.43
6.1.64	7 A	3.88	3.92	3.96
6.1.64	8 A	4.52	4.56	4.69
6.1.64	8 B	4.92	4.96	5.04
6.1.64	8 C	4.28	4.28	4.24
6.1.64	8 D	5.90	6.08	6.19
6.1.64	8 E	6.24	6.24	6.26
6.1.64	10 A	7.92	7.96	7.98
14.1.64	1 A	2.64	2.44	2.10
14.1.64	2 A	4.68	5.16	5.55
14.1.64	3 A	2.64	2.52	2.42
14.1.64	3 B	2.36	2.36	2.55
14.1.64	3 C	2.40	2.40	2.58
14.1.64	3 D	2.52	2.00	2.17
14.1.64	3 E	1.70	1.64	1.85
14.1.64	3 F	2.24	2.16	2.42
14.1.64	3 G	1.36	1.12	1.27
14.1.64	7 A	2.28	2.48	2.68
14.1.64	7 B	2.00	2.00	2.01
14.1.64	12 B	5.96	5.96	6.13
14.1.64	13 B	4.12	4.16	4.08
22.1.64	1 A	7.32	7.80	7.88
22.1.64	3 A	9.96	10.48	10.22
22.3.64	1 A	6.24	5.96	5.52
22.3.64	1 B	6.08	6.12	6.13
22.3.64	1 C	5.24	5.32	5.30
<p>- Ecart entre le dosage chimique et le dosage par l'autoanalyseur avec la destruction de la matière organique : Moyenne algébrique de 26 échantillons : + 0.07</p> <p>- Dosage chimique et dosage par l'autoanalyseur sans destruction de la matière organique : Moyenne algébrique : + 0.05</p> <p>- Dosage par l'autoanalyseur avec destruction de la matière organique et dosage par l'autoanalyseur sans destruction de la matière organique : Moyenne algébrique : + 0.06</p>				

2.7 - Conclusion

Le dosage du fer total par attaque chlorhydrique convient très bien au système autoanalyseur, il peut être exécuté en grandes séries.

3 - DOSAGE DU FER LIBRE

Avec la collaboration technique de **J. Verdoni**

3.1 - Introduction

Dans les études de sol, le dosage du Fer "libre" est très important pour compléter le Fer total et établir le rapport Fe libre/Fe total qui rend compte de l'évolution du Fer dans le sol.

Nous donnons ici la technique la plus employée qui est celle de DEB par réduction à l'hypo-sulfite de sodium ou dithionite.

3.2 - Méthode chimique classique

(adaptée par **Ch. Ollat et P. Pelloux**)

3.2.1 - RÉACTIFS

- Solution normale d'acétate de sodium et 0,2 N de tartrate de sodium, 136 g d'acétate et 23 g de tartrate pour un litre,
- Hydrosulfite de sodium ($S_2O_4Na_2$),
- Acide chlorhydrique N/20,
- Acide sulfurique et nitrique concentré.

3.2.2 - MODE OPÉRATOIRE

3.2.2.1 - Extraction du fer libre

- Peser 1 g de terre fine passant au tamis 100, échelle américaine, module 24 NFX 11 501 et l'introduire dans un tube à centrifuger,
- Ajouter 50 ml d'eau (cas des sols non calcaires, ou peu humifères) ou 50 ml de la solution mixte de tartrate et d'acétate (qui sert à tamponner le milieu et à complexer le fer dissous, dans le cas des sols calcaires ou humifères),
- Agiter énergiquement,
- Ajouter 2 g d'hydrosulfite et laisser au bain-marie à 40°, en agitant de temps en temps, pendant 30 à 50 minutes jusqu'à ce que la décoloration soit complète,
- Centrifuger et décanter dans un bécher de 250 ml,
- Agiter le culot de temps en temps pendant 15' en présence de 50 ml d'HCl N/20 à 40°,
- Centrifuger et ajouter le centrifugat au premier,
- Faire un deuxième traitement identique au précédent (attaque à l'hydrosulfite et lavage chlorhydrique). Joindre les solutions. Le résidu doit être blanchâtre ; un troisième traitement est parfois nécessaire (rarement).

3.2.2.2 - Élimination des réactifs d'extraction

- Concentrer sur plaque chauffante en présence de 5 ml de SO_4H_2 concentré, jusqu'à 20 cc environ,
- Oxyder le fer par l'acide nitrique concentré, ajouté goutte à goutte (15 gouttes),

- Couvrir avec un verre de montre pendant l'oxydation (environ 10 minutes),
- L'attaque est terminée lorsque la solution est devenue d'un jaune franc stable. Une quantité très faible d'acide nitrique est nécessaire ; enlever le verre de montre, rincer,
- Chasser les vapeurs nitreuses en amenant à sec. Si le sol est non calcaire, on reprend par 20 cc HCl 1/2 et on filtre ; au cas où on a rajouté le mélange tampon, reprendre par 5 cc eau oxygénée (électro) et 5 cc eau, couvrir, ajouter H₂O jusqu'à décoloration, amener enfin à sec. Reprendre par HCl 1/2 et filtrer.

Le dosage du fer peut ensuite s'effectuer par de nombreuses méthodes : la méthode volumétrique au bichromate de potassium est décrite ci-dessous.

3.2.2.3 - Volumétrie : bichromate N/20, N/50, N/100

Principe

Le fer est amené à l'état Fe²⁺ par le chlorure stanneux. De cette façon Ti⁴⁺ n'est pas réduit. L'excès de chlorure stanneux est enlevé par oxydation par le chlorure mercurique,



Fe²⁺ est alors dosé par une solution de bichromate titré N/10.

On ajoute de l'acide phosphorique afin de provoquer un complexe avec les ions Fe³⁺ formés au cours du titrage. La fin de la réaction d'oxydation est donnée par un indicateur : diphénylamine sulfonate de Ba.

Réactifs

- Solution stanneuse
 - 5 g de chlorure stanneux
 - 5 ml d'acide chlorhydrique concentré
 - Chauffer
 - Compléter à 100 ml.
- Chlorure mercurique 5 %.
- Acide phosphorique concentré 84 %.
- Acide sulfurique 6 N (1/6).
- Diphénylamine sulfonate de Ba : 0,2-0,5 % dans l'eau.
- Bichromate de potassium N/10 ou N/50 ou N/100.
- Solution étalon de fer : 1 g de fer pur, attaqué par HCl, oxyder par H₂O₂.

Mode opératoire

- Concentrer la solution d'attaque à 50 cc.
- Chauffer au voisinage de l'ébullition.
- Ajouter goutte à goutte du chlorure stanneux jusqu'à disparition du complexe ferrichlorhydrique jaune. Ajouter une goutte en excès.
- Refroidir sous un courant d'eau.
- Ajouter en une seule fois 10 ml de chlorure mercurique : attendre 2 minutes. Le précipité de Cl₂Hg₂ doit être faible.
- Ajouter 200 ml d'eau distillée,
 - 10 ml SO₄H₂ 6N,
 - 5 ml PO₄H₃ concentré,
 - 6-8 gouttes d'indicateur.
- Faire tomber le bichromate titré en agitant. Il apparaît une coloration verte due aux ions Cr³⁺. Aller lentement à la fin jusqu'à apparition de la teinte violette : un excès de bichromate détruit l'indicateur.
- Faire un dosage avec les mêmes réactifs sur une solution donnée de fer
1 ml de bichromate exactement N/10 = 5,58 mg de Fer.

3.3 - Méthode à l'autoanalyseur

3.3.1 - INTRODUCTION

Comme il est facile de le constater, la technique de dosage classique demande des opérations longues pour éliminer les produits contenus dans les liquides d'extraction (carbone - soufre - etc..).

Nous avons pensé qu'il serait possible d'effectuer un dosage direct du fer à l'autoanalyseur technicon, en réalisant une gamme standard de Fer dans le liquide d'extraction et en passant **les solutions d'extraction à l'autoanalyseur sans aucune séparation chimique** et après simple dilution.

3.3.2 - EXTRACTION

- 1 g de sol (tamis module 24),
- 3 extractions au bain-marie à 40° avec 50 ml de solution :
 - acétate de sodium N,
 - tartrate de sodium 0,2 N,
 - 2 g hydrosulfite de sodium.

Après chaque extraction, centrifugation et lavage du culot par HCl N/20 à 40°.

Filtration et récupération des solutions d'extraction et de lavage dans des fioles de 1 000 ml; les liquides sont complétés à 1 000 ml et acidifiés pour obtenir une concentration finale de 1 % de HCl.

3.3.3 - ESSAIS DE DOSAGES PAR DIFFÉRENTES TECHNIQUES

Pour les essais, cette extraction a été réalisée en double sur les mêmes échantillons.

Sur trois aliquotes, ont été effectués :

- 1 - un dosage direct à l'autoanalyseur sans aucun traitement préalable,
- 2 - un dosage à l'autoanalyseur après traitement identique à celui effectué pour le dosage chimique,
- 3 - un dosage chimique classique.

3.3.3.1 - Dosage direct à l'autoanalyseur

3.3.3.1.1 - GAMME ETALON

Une gamme étalon de Fe_2O_3 est préparée dans la solution suivante :
pour un litre :

- 6 g hydrosulfite de soude,
- 150 ml de solution (acétate de soude N, tartrate de soude 0,2 N),
- 10 ml HCl.

Les quantités de fer ajoutées correspondent à 5 - 10 - 20 - 40 - 60 - 80 ppm Fe_2O_3 .

La gamme étalon donne les mêmes résultats avec ou sans chauffage au bain-marie (au moment de la préparation).

Le pH de la gamme est de 3,5.

3.3.3.1.2 - COLORIMETRIE

Le colorant utilisé est le T.P.T.Z. (0,5‰) (2 - 4 - 6 Tripyridyl - 5 - Triazine) dans HCl à 1 % - (filtre 625 μ , cache n° 9).

3.3.3.1.3 - MANIFOLD

Le manifold utilisé est le même que pour le fer total à l'orthophénantroline (seul le colorant est modifié).

3.3.3.1.4 - ENREGISTREMENT STANDARD Fig. 7 .

Enregistrement de la gamme standard pour le fer libre Fe_2O_3 colorant T.P.T.2

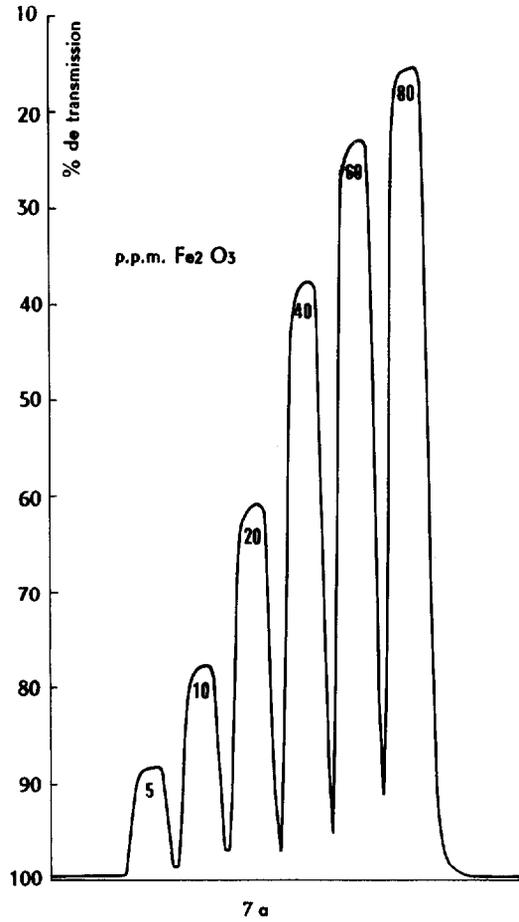
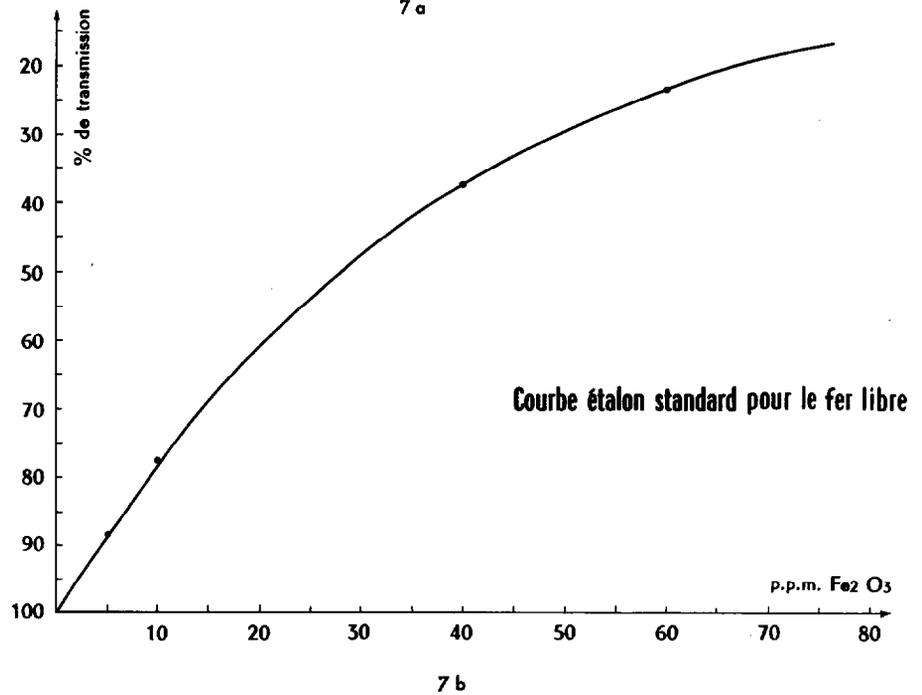


FIG. 7



3.3.3.1.5 - RESULTATS

Entre le dosage autoanalyseur et le dosage chimique, il apparaît une différence par défaut de 0,2% en valeur absolue moyenne (pour l'autoanalyseur) mais qui ne semble pas croître avec le taux de Fe_2O_3 (tableau 9).

Nous avons voulu montrer que cette différence est due seulement à la nature des dosages et non à une interférence négative systématique provoquée par les divers produits contenus dans la solution d'extraction.

Tableau 9
DOSAGE DU FER LIBRE
Comparaison du dosage chimique et du dosage à l'autoanalyseur (T.P.T.Z.)
 Fe_2O_3 %
Première série de résultats

Echantillons	Dosage au T.P.T.Z. par l'autoanalyseur	Dosage chimique	Différence Valeur absolue
1	1,66	1,92	0,26
2	1,72	1,92	0,20
3	1,42	1,57	0,15
4	1,56	1,95	0,39
5	1,68	1,79	0,11
6	2,58	2,59	0,01
7	2,42	2,60	0,18
8	3,94	4,06	0,12
9	3,88	4,34	0,46
10	2,58	2,88	0,30
11	1,84	1,95	0,11
12	2,14	2,36	0,22
13	2,10	2,30	0,20
14	2,22	2,32	0,10
15	1,74	1,87	0,13
16	1,38	1,66	0,28
17	1,26	1,47	0,21
18	1,14	1,26	0,12
19	1,62	1,74	0,12
20	1,44	1,69	0,25
21	1,14	1,33	0,19
22	1,92	2,09	0,17
23	2,14	2,44	0,30
24	2,20	2,40	0,20

Coefficient de corrélation
Dosage chimique - dosage autoanalyseur
 $r = 0,998$ $N = 24$

3.3.3.2 - Dosage à l'autoanalyseur après élimination des réactifs

Sur 250 ml de solution, un traitement chimique identique à celui du dosage classique est opéré (mise à sec, etc..) pour éliminer l'hydrosulfite, la matière organique, le tartrate, etc..

Le résidu final est amené à 250 ml dans HCl à 1%.

Le dosage est effectué à l'autoanalyseur par l'orthophéнантроline comme pour le fer total.

3.3.3.3 - Dosage chimique classique

Sur 250 ml de solution le dosage chimique complet avec titrage à $Cr_2O_7K_2$ est réalisé.

RESULTATS

Après élimination de tous les composés gênants, il existe toujours la même petite différence constante entre le dosage autoanalyseur et le dosage classique, mais les divers dosages à l'autoanalyseur correspondent parfaitement entre eux, à savoir :

les deux dosages directs au T.P.T.Z. sur la solution non traitée (*) et le dosage à l'orthophénantroline sur la solution débarrassée de tous les produits d'extraction (tartrate, dithionite, etc.).

Tableau 10
DOSAGE DU FER LIBRE
Fe₂O₃ %
Deuxième série de résultats

Echantillons	1ère extraction	2ème extraction - mêmes solutions		
	Dosage au T.P.T.Z. Gamme dans solution d'extraction Technicon	Dosage au T.P.T.Z. Gamme dans solution d'extraction Technicon	Dosage à l'orthophénantroline Gamme dans HCl 1 % Technicon	Dosage chimique Cr ₂ O ₇ K ₂
36	4.84	4.86	4.78	5.11
37	5.04	5.22	5.22	5.49
38	5.32	5.36	5.32	5.49
39	4.90	5.04	4.94	5.36
40	5.90	5.80	5.90	6.07
41	3.34	3.36	3.32	3.51
42	3.76	3.46	3.36	3.45
43	4.15	4.10	3.94	4.28
44	4.48	4.42	4.32	4.73
45	4.34	4.30	4.40	4.47
46	4.10	4.10	4.02	4.22
47	4.36	4.28	4.22	4.54
48	4.10	4.10	4.06	4.15
49	3.58	3.50	3.44	3.64
50	3.86	3.82	3.74	3.96
58		7.78	7.74	8.37
62		11.72	11.60	12.07
68	5.42	5.30	5.26	5.56
**70	5.76	5.70	5.66	6.00
71	6.06	6.00	6.10	6.32
72	5.50	5.70	5.66	5.94
73	4.78	4.80	4.76	4.86
74	7.06	6.92	6.98	7.28
**69	6.28	6.18	6.16	6.39

Coefficient de corrélation Dosage chimique - dosage autoanalyseur 1ère extraction r = 0.989 N = 22	
--	--

* Le dosage "Technicon" à l'orthophénantroline directement sur les liquides d'extraction donne des résultats moins bons que ceux du T.P.T.Z.

3.4 - Conclusion

Cette constance des résultats à l'autoanalyseur, avec ou sans élimination des produits d'extraction, montre que le dosage direct du fer libre sur la solution d'extraction donne des résultats corrects et permet un gain de temps considérable.

Bibliographie

DOCUMENTS TECHNICON (relatifs à l'emploi du T.P.T.Z.).

CHARLOT (G.) - 1961 - *Dosages colorimétriques des éléments minéraux*. 2ème édition, Masson.

DEB (B.C.) - 1950 - The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. *J. of Soil Sci.*, vol. 1, n°2.

SCHOLES (Ph.) et THULBOURNE (S.) - 1963 - Automatic procedure for the colorimetric analysis of iron and steel, making slags *Analyst*, vol. 83