

**M. GOUZY**

**L'ANALYSE MINERALE DES PRODUITS NATURELS  
ROCHES - SOLS - EAUX - VEGETAUX**

---

**ORGANISATION ET METHODES  
POUR UN LABORATOIRE D'ANALYSES DE SERIE**

---

**TOME I  
ORGANISATION ET INSTALLATIONS**

---

**OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER**

---

**CENTRE D'ADIPODOUMÉ - CÔTE D'IVOIRE**

---

**B. P. 20 - ABIDJAN**



CENTRE D'ADIOPODOUME

L'ANALYSE MINERALE DES PRODUITS NATURELS

ROCHES - SOLS - EAUX - VEGETAUX

---

ORGANISATION ET METHODES

PAR UN LABORATOIRE DE SERIE

---

TOME I

ORGANISATION ET INSTALLATION

PREPARATION DES ECHANTILLONS

par

M. GOUZY

PLAN GENERAL

---

TOME I

ORGANISATION ET INSTALLATIONS  
PREPARATION DES ECHANTILLONS

TOME II

DETERMINATIONS DE  
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

TOME III

ANALYSES DES SOLS ET ROCHES  
( Eléments courants )

TOME IV

ANALYSES DES EAUX  
ANALYSE DES VEGETAUX  
ELEMENTS TRACES  
SOLUTIONS TITREES

## TABLE DES MATIERES DU TOME I

### Généralités

- 1 - Introduction
  - 3 - Principes de base pour l'organisation du Laboratoire
  - 5 / 6 - Organigramme du Laboratoire Central d'Adiopodoumé
- 

### Chapitre I

#### Secrétariat

- 7 - Généralités - Enregistrement des échantillons
  - 8 - Etablissement du dossier :
    - Documents de travail
    - Tableau de planning
    - Bulletins d'analyses
  - 17 - Calculs et transcriptions
  - 33 - Relevés d'activité et rapports trimestriels
  - 43 - Approvisionnement en produits et matériel
- 

### Chapitre II

#### Echantillonnage

- 46 - Généralités
  - 47 - Préparation et conservation des échantillons
  - 49 - Schéma pour les échantillons de sols
  - 51 - Poids d'échantillon à préparer pour les déterminations courantes
  - 53 - Préparation et broyage des échantillons de sols ou de roches
  - 63 - Matériel nécessaire pour la préparation des échantillons de corps  
solides
- 

### Chapitre III

#### Mise en route d'une série d'analyses

- 71 - Généralités - Mouvement des documents
-



Chapitre IV  
Organisation des sections analytiques

74 - Généralités

---

Chapitre V  
Les hommes

- 76 - Le choix du personnel - examen - tests
- 83 - Formation et perfectionnement
- 84 - Direction au cours des travaux

---

Chapitre VI  
L'espace occupé

- 85 - Généralités
- 86 - Projet d'un laboratoire fonctionnel
- 89 - Aménagements du Laboratoire Central d'Adiopodoumé
- 96 - Hottes d'attaques acides avec épuration des gaz.

Au cours des vingt dernières années, le laboratoire d'analyses a subi de profondes modifications comparables à celles qui ont amené le passage de l'ère artisanale à l'ère industrielle.

L'avènement des mesures physico-chimiques, l'automatisation de plus en plus poussée des appareils, ont augmenté simultanément :

- la précision des dosages due à des mesures de plus en plus "fines"
- leur fiabilité de moins en moins liée à des facteurs humains (la cellule photoélectrique est moins subjective que l'oeil ).
- le nombre de dosages effectués en un même temps.

mais cela se traduit également par des servitudes :

- prix extrêmement élevé des appareils
- nécessité d'utiliser des produits de grande pureté
- obligation d'un protocole d'analyse extrêmement rigoureux
- spécialisation très poussée du personnel d'exécution.

Un exemple typique est celui du dosage des métaux alcalins : sodium et potassium. Ces dosages sont très demandés par les hydrologues, pédologues, géologues etc...

Jusqu'aux années 1950, leur dosage gravimétrique par la méthode Lawrence Smith sous forme de chlorures et la séparation de Na et K sous forme de chloroplatinates permettait à un chimiste bien entraîné de faire l'analyse de 5 échantillons en une semaine de travail.

Ce même dosage par photométrie de flamme, permet aujourd'hui à ce même chimiste d'effectuer plus de 100 dosages en une seule journée. Et ceci avec une précision et une fiabilité infiniment plus grandes.

Tous ces arguments concourent à une concentration des petits laboratoires "artisansaux" en un grand laboratoire central, seul justifiable d'investissements coûteux.

La création d'un laboratoire moderne d'analyse consiste donc à concevoir un véritable ensemble de style "industriel", utilisant les moyens, les hommes et l'espace avec un maximum d'efficience.

- les moyens : méthodes d'analyses et appareillage feront l'objet de volumes séparés.
- Nous examinerons dans ce Tome I :
  - L'organisation d'ensemble
  - Les hommes
  - L'espace.

Les renseignements que nous livrons dans ces pages sont le fruit de 30 années de travail derrière les paillasses de laboratoires d'analyses "de série", période dont les 2/3 se sont écoulés en Afrique Equatoriale ou Occidentale.

On donne trop souvent à cette expression d'analyse "de série" ou même "de routine" un sens péjoratif . Certes, le chimiste d'un tel laboratoire ne possède ni les compétences, ni le temps, ni les moyens d'un pur scientifique effectuant de la recherche fondamentale. Il évolue dans un monde tout différent où les impératifs de rendement et de fiabilité sont extrêmement liés .

Mais la transposition, l'adaptation aux travaux de série des découvertes opérées par les chercheurs nécessite tout un travail plus empirique que scientifique qui ne doit pas être sous-estimé.

Nous livrons donc ces renseignements accumulés au cours d'une vie d'analyste à ceux qui se trouvent chargés de créer ou maintenir un laboratoire d'analyse de série, en souhaitant que l'expérience d'un "ancien" leur soit profitable. C'est notre vœux le plus cher.

PRINCIPES DE BASES OBSERVEES POUR L'ORGANISATION DU  
LABORATOIRE CENTRAL D'ANALYSES du CENTRE ORSTOM  
d'Adiopodoumé, près d'ABIDJAN - (Cote d'Ivoire ).

---

Les opérations du laboratoire ont été réparties en

- deux sections pré-analytiques : secrétariat  
échantillonnage
- quatre sections analytiques : chimie  
spectrométrie  
matières organiques  
physique

Chacune de ces sections, bien autonomes, étant caractérisée par l'unité - des moyens

- des hommes
- de l'espace utilisés.

Ces sections traitent simultanément des échantillons de natures très différentes, tels que des roches, des végétaux, eaux et, malgré les techniques bien spécifiques à chaque nature d'échantillons

- aboutissent à des solutions les plus semblables possibles comme milieu et concentration,
- utilisent le même matériel, les mêmes installations, les mêmes appareils,
- appliquent des techniques suffisamment voisines pour permettre au personnel, bien spécialisé, de cette section, de passer facilement d'un poste de travail à un autre.

Ceci étant également vrai pour les sections pré-analytiques.

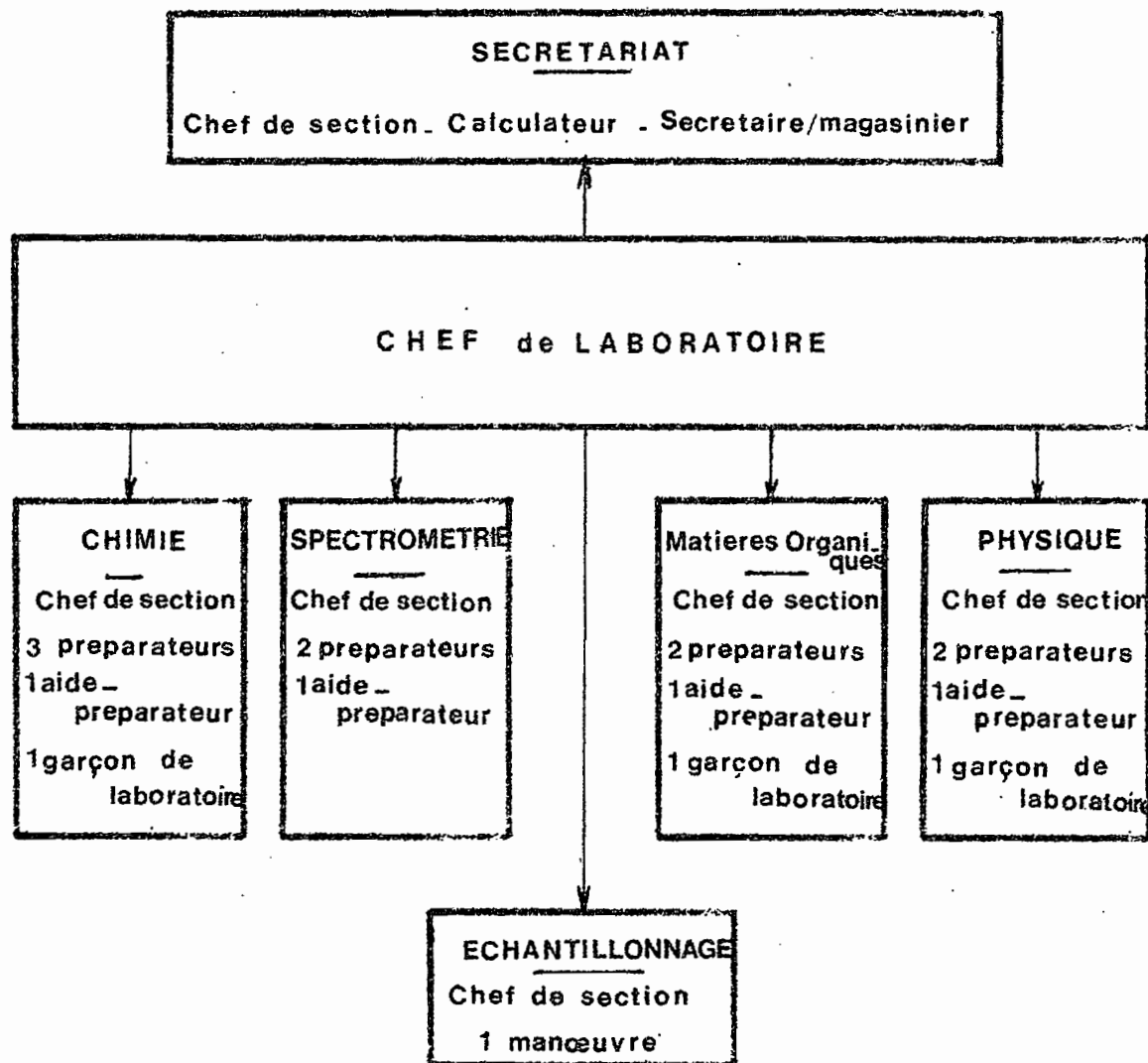
Nous pouvons donner en exemple le dosage de l'azote où un manipulateur peut traiter simultanément des échantillons de sols, végétaux et d'eaux :

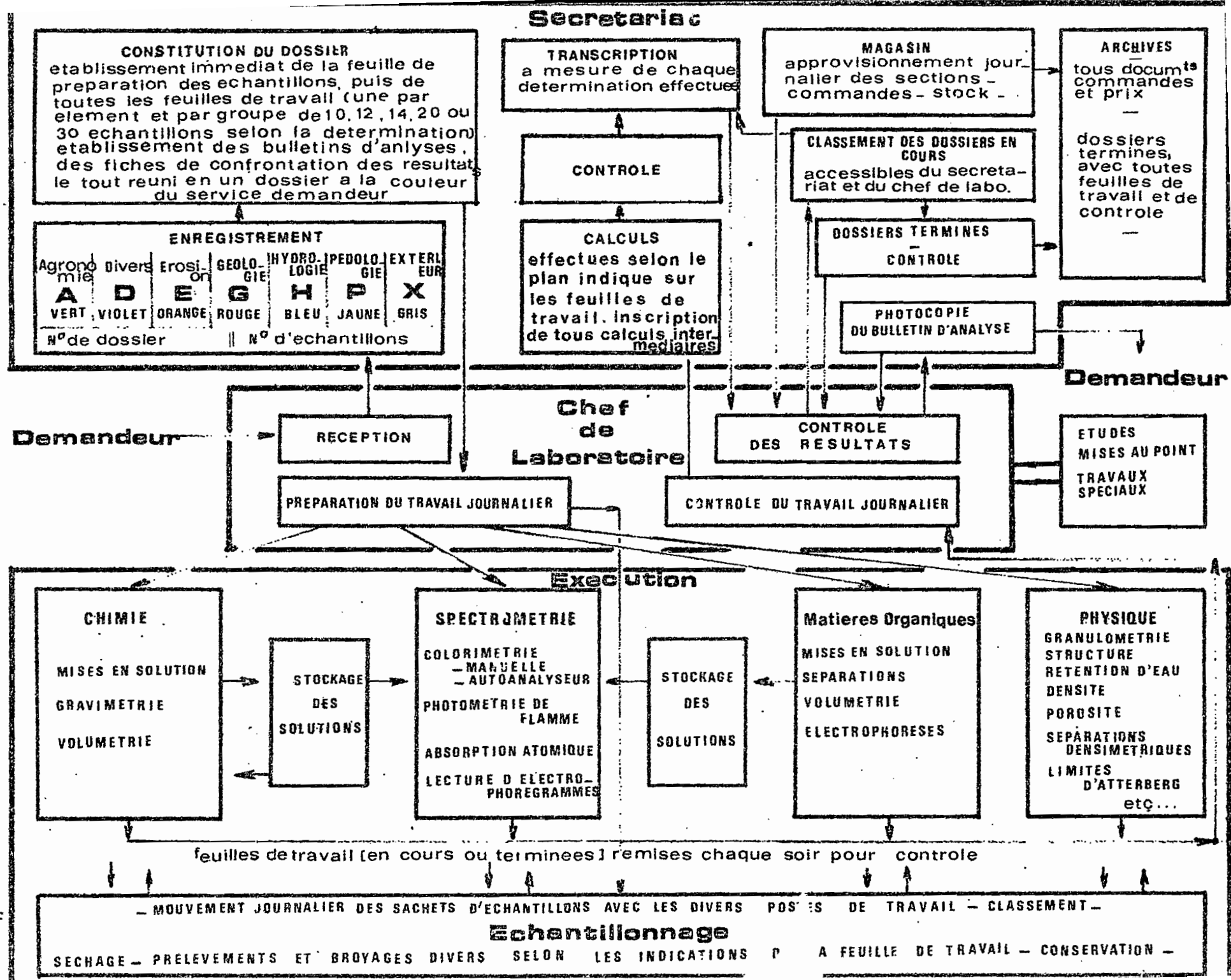
- la réduction des nitrates est opérée, avec des réactifs différents selon la nature de l'échantillon mais en utilisant le même genre de fiole, d'appareils de mesure, les mêmes délais de réaction.
- La minéralisation de Kjeldahl, si elle utilise des catalyseurs différents selon la nature de l'échantillon, se fait sur les mêmes rampes et en mêmes temps.

- Les opérations de reprise, mise à volume, filtration utilisent même matériel et même emplacement.
- La réaction de Berthelot et la colorimétrie du bleu d'indophénol formé s'effectuent au Technicon, en utilisant le même montage de manifold et les mêmes réactifs. Seules les gammes étalon et le point d'entrée sur le montage changent selon la nature de l'échantillon.
- Les lectures de tracés sont effectués par le même opérateur, sur la même table lumineuse, en utilisant seulement des courbes différentes.

# ORGANIGRAMME du LABORATOIRE

## CENTRAL d'ANALYSES





## CHAPITRE I

### Secrétariat

Cette section utilise les services :

1/ d'une secrétaire chargée de

- la direction de la section
- l'enregistrement des échantillons
- la constitution des dossiers
- la vérification des calculs et des transcriptions de chiffres
- l'envoi des résultats et le classement des dossiers
- l'établissement du rapport d'activité
- contrôler et surveiller l'approvisionnement en produits et matériel consommable.

2/ d'un calculateur chargé

- d'effectuer les calculs selon les indications des feuilles de travail
- de participer à l'établissement des divers documents nécessaires à la constitution des dossiers

3/ d'un aide-secrétaire chargé

- d'assurer l'approvisionnement de chaque section en produits chimiques et matériel courant
- de transcrire les résultats sur les bulletins d'analyses
- de participer à l'établissement des divers documents de travail nécessaires à la constitution des dossiers.

### 1 ENREGISTREMENT DES ECHANTILLONS

Dès réception des échantillons, accompagnés d'un formulaire de demande d'analyses (p. 7 à 9), ceux-ci sont enregistrés, et un N° de laboratoire leur est donné. Il est constitué par une lettre, référence des 6 catégories auxquelles sont rattachés les échantillons en fonction de la discipline ou du service auquel appartient le demandeur :

A ..... Agronomie ... étiquettes vertes

D ..... Divers services du Centre ORSTOM ... étiquettes violettes

E ..... Erosion (service hydro-pédologique)... étiquettes oranges

G ..... Géologie ... étiquettes rouges



H ..... Hydrologie ... étiquettes bleues  
 P ..... Pédologie ... étiquettes jaunes  
 X ..... Extérieurs au, centre ORSTOM ... étiquettes grises

A chacune de ces catégories correspond un répertoire d'entrée et une numérotation commençant à 1 en chaque début d'année. Le N° Laboratoire est donc constitué de 3 éléments ex.:

A	!	72	!	3528
catégorie	!	année	!	n° d'ordre
		(1972)		recommençant à 1 chaque année

Les séries d'échantillons provenant d'un même chercheur forment des dossiers marqués - du sigle affecté au demandeur

- d'un numéro d'ordre de dossier en chiffres r mains  
 ex. Sb/IV - nom : Soubiès, 4e série d'échantillons  
 , remise par ce chercheur

Cette immatriculation effectuée, on constitue le dossier en établissant toutes les feuilles de travail nécessaires à la réalisation des analyses demandées ainsi que le bulletin qui portera les résultats.

Les références du demandeur, existant sur la feuille de demande, sont reportées sur le bulletin des résultats et sur la feuille de "préparation des échantillons" qui est établie en priorité.

Tous les documents de travail portent uniquement le N° de Laboratoire dans la 1ere colonne de gauche, la référence du dossier dans l'angle supérieur droit, cette référence étant suivie d'un n° d'ordre quand il y a plusieurs feuilles pour un même dosage ex.: Sb IV / 3

Pour obtenir un bon rendement, on a intérêt à avoir des séries suffisamment nombreuses (minimum 30 échantillons) mais pas trop importantes de crainte d'avoir un grand nombre d'échantillons en souffrance du fait des contrôles en cours. 100 à 150 échantillons sont un maximum pour une série.

Après constitution du dossier, les demandes d'analyses, réunies dans un classeur (par catégorie), forment le registre d'entrées.

## 2 - ETABLISSEMENT DES DOCUMENTS DE TRAVAIL

Ces documents ont été établis pour chaque détermination,

- en fonction du nombre d'échantillons pouvant être traités simultanément (durée des opérations successives, place disponible, capacité des appareils etc...).

## Series

4'échantillons :

A-1

[illegible]

SECRET

**Voir renseignements complémentaires au verso**

par exemple : Analyses Générales : séries de 10 échantillons  
(capacité du four de calcination et du bain marie,  
commodité du lavage de la silice).

Humus : séries de 12 (la centrifugeuse comporte  
6 pots, deux opérations successives sont commodes,  
trois seraient malaisées).

Instabilité Structurale : séries de 10 en raison du  
planning imposé par le temps de réaction et la du-  
rée des opérations intermédiaires.

- Par Section, et parfois par poste de travail, lorsque des opérations  
suffisamment nombreuses le justifient.

par exemple : Fer libre

- une feuille pour l'extraction (chimie)
- une feuille pour la colorimétrie (spectrométrie)

Analyse de poudres végétales

- 3 feuilles pour les opérations de la chimie  
aux postes de
  - gravimétrie
  - volumétrie
- 2 feuilles pour les opérations de la spectro-  
métrie aux postes de
  - colorimétrie
  - photométrie de flamme

#### Ces documents de travail comportent

- toutes indications permettant de suivre la marche des opéra-  
tions et de vérifier l'observation stricte du protocole  
(temps de réaction, volume, de réactifs, etc...) cf. feuille  
granulométrie p. 13.
- une "check-liste" des réglages à effectuer sur les appareils de  
mesure. cf. feuilles de photométrie de flamme p. 14 et de  
colorimétrie p. 15
- toutes indications pour la mise en route et l'arrêt d'appareils  
de mesure. cf. feuilles de pH p. 16
- un plan de calcul évitant tout report à des instructions et  
comportant une colonne par opération ce qui permet un contrôle  
commode et rapide des calculs. cf. diverses feuilles de travail  
p. 14 à 15
- un cartouche supérieur identique réunissant toutes indications  
utiles : opérateur, date de début et fin de travail, vérifi-  
cation des calculs, relevé d'activité, transcription des ré-  
sultats, indications de classement .

[illegible]

Commencé

Le \_ \_ \_ \_ \_

Terminé

Le - - - - -

Verifiziere

(Visa)

Relève

d'activité

Nombre

d'échant<sup>ons</sup> =

cercles de rouge le

<b>VEGETAUX</b>  <b>Na &amp; K</b> r photometrie de flamme	Nom =		Visa =	le - - - - -	
	Commencé Le - - - - -	Terminé Le - - - - -	Vérifié (Visa)	Relevé d'activité <input type="checkbox"/>	Nombre d'échantillons =

valeurs (d) et (v) sont à relever sur les feuilles de "Cendres" et "Mélis. insol.". Les valeurs Na% et K% sont à transcrire sur le bulletin d'analyses A-87.







EAUX

Nom :

Viz:

Le . . . . .

pH  
Résistivité

Commence

Terminé

Verifié  
(Visa)

Relevé  
d'activité



Nombre  
d'échant<sup>ons</sup> —

No Labo	No d'ordre	Eau Douce ou Saum.	T° lecture	pH lecture	Resistivité						Verifications et réglages du pH mètre					
					Frequ- ence	Gaine	Echelle	Lecture	$\rho = \frac{a}{b}$	$t = \frac{c}{f}$	Correct- de temp. (R)	$\rho = 80^{\circ}C$ $f \times g = h$ à 1 cm	Salinité equiv. Coefficient (K)	Mg/l $\frac{m}{L}$	4- Verifications	
																- Fil de masse
																- Branchement electrodes
																- débouchage electrode calomel
																- Niveau KCl dans electr. calomel
																2- Etalonnage
																- ajustage du 0 (Graduation Rouge)
																- étalonnage avec sol <sup>n</sup> tampon pH 7
																3- Contrôles
																- Sol <sup>n</sup> tampon pH 4, lecture =
																- Sol <sup>n</sup> tampon pH 9, lecture =
																4- Après arrêt du pH mètre
																- boucher electrode calomel
																- mettre les electrodes à tremper dans de l'eau distillée
																Verification et réglages du p-mètre
																- Verif. fil de masse
																- Verif. branchement cellule BU 2 et BU 3
																- levier contact vers le bas
																- lavage cellule et mise à tremper dans eau permutée
																FREQUENCE
																- eaux douces = 50
																- eaux saumâtres = 1000
																Contrôle du 0
																- bouton sur position "check"
																- Lecture sur échelle II. =
																- si chiffre est ≠ de 4 suivre correction

constant  $\times$  cell% =

5 Faire les vérifications et contrôles dans l'ordre indiqué et, une fois fait, cocher une croix dans la case correspondante, ou inscrire le chiffre lu.

Après avoir élu l'homme  
Remettre la cellule dans

- dans le cas des électrophorèses, un emplacement est prévu pour fixer l'électrophorègramme.

Un tableau de planning est établi pour le dossier. Les déterminations demandées sont encadrées de rouge. Les séries portent trois cases R.T.C. qui sont barrées de Vert, de Noir ou de rouge lors

- de la mise en route
- de la fin d'opération
- de la mise au contrôle

Ce tableau, affiché dans le bureau du Chef de Laboratoire, permet de suivre les échantillons en cours d'analyses (cf..p.18 à 20 )

Un bulletin d'analyse est établi, les résultats y seront reportés journalièrement (cf. p.21 à 26 ) Ils sont parfois doublés d'une feuille de contrôle permettant la confrontation des chiffres (cf.p25 à 27 ).

#### Le dossier ainsi constitué

- des divers documents de travail
- des bulletins d'analyses
- d'un tableau de planning
- de 2 chemises destinées aux documents de travail et bulletins d'analyses

est remis au chef de laboratoire et va prendre place parmi les dossiers en attente où il est classé généralement d'après sa date d'arrivée, ou parfois selon son urgence.

### 3 - CALCULS ET TRANSCRIPTIONS JOURNALIERES

Chaque jour, les documents afférents aux travaux effectués la veille, parviennent au secrétariat

- ils font l'objet d'un "Relevé d'activité" en vue du rapport d'activité du laboratoire (cf.p. 28 à 32
- Les calculs sont ensuite effectués selon le plan de calcul indiqué
- les feuilles calculées sont remises à la secrétaire, accompagnées des bandes imprimées de la machine à calculer
- Après vérification des calculs, les résultats sont transcrits sur les "bulletins d'analyses " en cours.
- Chaque jour, ces bulletins sont soumis au chef de laboratoire, accompagnés du document de travail. Cela permet une confrontation des résultats à mesure de leur obtention.

10/10/2010 10:10 AM

Humidité	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Permeabilité	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
I. S. / Agrégats	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Granulometrie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
pF	7.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	2.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	2.8	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	3.0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	4.2	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sau de Constit <sup>on</sup>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
ép <sup>on</sup> densimétr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

---

Complexes changeables	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC
Bases totales	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC
% total	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC
% libre	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC
% total	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC
% Assimil.	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC
Polys. Génér. (Triadale)	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC
Polys. Génér. (fusion alcaline)	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC
	1	RTC	2	RTC	3	RTC	4	RTC	5	RTC	6	RTC	7	RTC	8	RTC	9	RTC

---

Carbone	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T	C	9	R	T	C
zofe	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T	C	9	R	T	C
tumus	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T	C	9	R	T	C
	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T	C	9	R	T	C
lectrophorese	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T	C	9	R	T	C
	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T	C	9	R	T	C

Eaux		Série	
Solutions		Origine	
Avancement du travail		N° Labo	
		du	
Nombre d'échant.		Commence	
		Le .....	
		Termine	
		Le .....	
PHYSIQUE			
pH	1	2	3
	4	5	6
Résistivité	1	2	3
	4	5	6
	1	2	3
	4	5	6
CHIMIE			
Cl <sup>-</sup>	1	2	3
	4	5	6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	2	3
	4	5	6
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	2	3
	4	5	6
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> CO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	1	2	3
	4	5	6
SiO <sub>2</sub> tot.	1	2	3
	4	5	6
SiO <sub>2</sub> dissol.	1	2	3
	4	5	6
	1	2	3
	4	5	6
Ca/Mg	1	2	3
	4	5	6
Na/K	1	2	3
	4	5	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	3
	4	5	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	3
	4	5	6
	1	2	3
	4	5	6
	1	2	3
	4	5	6
MATIÈRES ORGANIQUES			
Matières organiques	1	2	3
	4	5	6
C Total	1	2	3
	4	5	6
N en NH <sub>3</sub>	1	2	3
	4	5	6
N en NO <sub>3</sub>	1	2	3
	4	5	6
	1	2	3
	4	5	6
	1	2	3
	4	5	6

Commence

Le

l'ombre  
d'échant<sup>ons</sup>

Inde

五

# VEGETAUX

## Préparation Echantillons

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T	C
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

N

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

--	--	--	--	--	--	--	--	--

Gendras

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T	C
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

Resid.  
Insol.  
HCL

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

Resid. quartz.  
 $\text{SiO}_2$

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

P

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

Ca, Mg

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

Na, K

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

S

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

21

1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[illegible]

## PROFIL

N° LABO. -

Ref. demand.

Horizon

Profondeur minimale en cm

Profondeur maximale

Humidité % à 105°

Granulométrie  
en 10<sup>-2</sup>

Refus

Carbonate de calcium

Argile

Limon fin 2 à 20 µ

Limon grossier 20 à 50 µ

Sable fin 50 à 200 µ

Sable grossier

Matières organiques  
en 10<sup>-3</sup>

Carbone

Azote

Acides humiques

Acides humiques bruns

Acides humiques gris

Acides fulviques

Acidité

pH eau 1/2,5

pH chlorure de potassium

Cations échangeables  
en me / 100 g

Calcium

Ca ++

Magnésium

Mg ++

Potassium

K +

Sodium

Na +

Capacité d'échange

Acide phosphorique  
en 10<sup>-3</sup>

Phosphore total

Phosphore assim. Olsen

Résultats exprimés sur échantillons séchés à l'air ambiant

à 105°

à l'air

à l'air

à l'air

à l'air

Éléments totaux (triacide)  
en 10<sup>-2</sup>

Perte au feu

Résidu

Silice

Si O<sub>2</sub>

Alumine

Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

Fer

Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

Titane

Ti O<sub>2</sub>

Manganèse

Mn O

en 10<sup>-2</sup>

Fer libre

Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

en me / 100 g

Calcium

Ca ++

Magnésium

Mg ++

Potassium

K +

Sodium

Na +

Densité apparente

Densité réelle

Porosité en 10<sup>-2</sup>Structure et  
caractéristiques hydriques  
en 10<sup>-2</sup>

pF

pF 2,5

pF 3

pF 4,2

Instabilité structurale

Agregats

Perméabilité

Si O<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

S. Bases éch. me

Taux de Saturation %

Bases tot. me

Mat. Orga. en 10<sup>3</sup>

C / N

Taux C. humifié %

Ac. fulv. / Ac. hum.

A - 45

Adiopodoume le .....

Le Chef de Laboratoire:



## Fractionnement des matières humiques

**Demander:**

origine :

## Experiments

0-0-0-3-0-6-4

2000

## Results

transmission to .....

Membre

die ch<sup>er</sup>st<sup>en</sup>

# Terre fatale

# Fracture Cycles

### Fraction levante

92 6260

Requer. Demandeur

### Séparation densimétrique.

Antony Legere

Fract<sup>ns</sup> Lourele

%	C %	A %
---	--------	--------

%	C %	N %
---	--------	--------

Separation des acides  
Humiques et Fulviques

Extract<sup>20</sup> of N F. 10. 42

謝長生  
敬啟  
者

A.H.  
EN  
C 9

44

67

50%

Séparation des R. H.  
par électrophorèse

44.  
GNS  
%

11/11/11

44  
2

AM 4	AM 5
AM 6	AM 7

1. NAME  
 2. ADDRESS  
 3. CITY  
 4. STATE  
 5. ZIP  
 6. PHONE  
 7. DATE  
 8. SIGNATURE  
 9. PRINT NAME  
 10. PRINT ADDRESS  
 11. PRINT CITY  
 12. PRINT STATE  
 13. PRINT ZIP  
 14. PRINT PHONE  
 15. PRINT DATE  
 16. PRINT SIGNATURE  
 17. PRINT NAME  
 18. PRINT ADDRESS  
 19. PRINT CITY  
 20. PRINT STATE  
 21. PRINT ZIP  
 22. PRINT PHONE  
 23. PRINT DATE  
 24. PRINT SIGNATURE  
 25. PRINT NAME  
 26. PRINT ADDRESS  
 27. PRINT CITY  
 28. PRINT STATE  
 29. PRINT ZIP  
 30. PRINT PHONE  
 31. PRINT DATE  
 32. PRINT SIGNATURE  
 33. PRINT NAME  
 34. PRINT ADDRESS  
 35. PRINT CITY  
 36. PRINT STATE  
 37. PRINT ZIP  
 38. PRINT PHONE  
 39. PRINT DATE  
 40. PRINT SIGNATURE  
 41. PRINT NAME  
 42. PRINT ADDRESS  
 43. PRINT CITY  
 44. PRINT STATE  
 45. PRINT ZIP  
 46. PRINT PHONE  
 47. PRINT DATE  
 48. PRINT SIGNATURE  
 49. PRINT NAME  
 50. PRINT ADDRESS  
 51. PRINT CITY  
 52. PRINT STATE  
 53. PRINT ZIP  
 54. PRINT PHONE  
 55. PRINT DATE  
 56. PRINT SIGNATURE  
 57. PRINT NAME  
 58. PRINT ADDRESS  
 59. PRINT CITY  
 60. PRINT STATE  
 61. PRINT ZIP  
 62. PRINT PHONE  
 63. PRINT DATE  
 64. PRINT SIGNATURE  
 65. PRINT NAME  
 66. PRINT ADDRESS  
 67. PRINT CITY  
 68. PRINT STATE  
 69. PRINT ZIP  
 70. PRINT PHONE  
 71. PRINT DATE  
 72. PRINT SIGNATURE  
 73. PRINT NAME  
 74. PRINT ADDRESS  
 75. PRINT CITY  
 76. PRINT STATE  
 77. PRINT ZIP  
 78. PRINT PHONE  
 79. PRINT DATE  
 80. PRINT SIGNATURE  
 81. PRINT NAME  
 82. PRINT ADDRESS  
 83. PRINT CITY  
 84. PRINT STATE  
 85. PRINT ZIP  
 86. PRINT PHONE  
 87. PRINT DATE  
 88. PRINT SIGNATURE  
 89. PRINT NAME  
 90. PRINT ADDRESS  
 91. PRINT CITY  
 92. PRINT STATE  
 93. PRINT ZIP  
 94. PRINT PHONE  
 95. PRINT DATE  
 96. PRINT SIGNATURE  
 97. PRINT NAME  
 98. PRINT ADDRESS  
 99. PRINT CITY  
 100. PRINT STATE  
 101. PRINT ZIP  
 102. PRINT PHONE  
 103. PRINT DATE  
 104. PRINT SIGNATURE  
 105. PRINT NAME  
 106. PRINT ADDRESS  
 107. PRINT CITY  
 108. PRINT STATE  
 109. PRINT ZIP  
 110. PRINT PHONE  
 111. PRINT DATE  
 112. PRINT SIGNATURE  
 113. PRINT NAME  
 114. PRINT ADDRESS  
 115. PRINT CITY  
 116. PRINT STATE  
 117. PRINT ZIP  
 118. PRINT PHONE  
 119. PRINT DATE  
 120. PRINT SIGNATURE  
 121. PRINT NAME  
 122. PRINT ADDRESS  
 123. PRINT CITY  
 124. PRINT STATE  
 125. PRINT ZIP  
 126. PRINT PHONE  
 127. PRINT DATE  
 128. PRINT SIGNATURE  
 129. PRINT NAME  
 130. PRINT ADDRESS  
 131. PRINT CITY  
 132. PRINT STATE  
 133. PRINT ZIP  
 134. PRINT PHONE  
 135. PRINT DATE  
 136. PRINT SIGNATURE  
 137. PRINT NAME  
 138. PRINT ADDRESS  
 139. PRINT CITY  
 140. PRINT STATE  
 141. PRINT ZIP  
 142. PRINT PHONE  
 143. PRINT DATE  
 144. PRINT SIGNATURE  
 145. PRINT NAME  
 146. PRINT ADDRESS  
 147. PRINT CITY  
 148. PRINT STATE  
 149. PRINT ZIP  
 150. PRINT PHONE  
 151. PRINT DATE  
 152. PRINT SIGNATURE  
 153. PRINT NAME  
 154. PRINT ADDRESS  
 155. PRINT CITY  
 156. PRINT STATE  
 157. PRINT ZIP  
 158. PRINT PHONE  
 159. PRINT DATE  
 160. PRINT SIGNATURE  
 161. PRINT NAME  
 162. PRINT ADDRESS  
 163. PRINT CITY  
 164. PRINT STATE  
 165. PRINT ZIP  
 166. PRINT PHONE  
 167. PRINT DATE  
 168. PRINT SIGNATURE  
 169. PRINT NAME  
 170. PRINT ADDRESS  
 171. PRINT CITY  
 172. PRINT STATE  
 173. PRINT ZIP  
 174. PRINT PHONE  
 175. PRINT DATE  
 176. PRINT SIGNATURE  
 177. PRINT NAME  
 178. PRINT ADDRESS  
 179. PRINT CITY  
 180. PRINT STATE  
 181. PRINT ZIP  
 182. PRINT PHONE  
 183. PRINT DATE  
 184. PRINT SIGNATURE  
 185. PRINT NAME  
 186. PRINT ADDRESS  
 187. PRINT CITY  
 188. PRINT STATE  
 189. PRINT ZIP  
 190. PRINT PHONE  
 191. PRINT DATE  
 192. PRINT SIGNATURE  
 193. PRINT NAME  
 194. PRINT ADDRESS  
 195. PRINT CITY  
 196. PRINT STATE  
 197. PRINT ZIP  
 198. PRINT PHONE  
 199. PRINT DATE  
 200. PRINT SIGNATURE  
 201. PRINT NAME  
 202. PRINT ADDRESS  
 203. PRINT CITY  
 204. PRINT STATE  
 205. PRINT ZIP  
 206. PRINT PHONE  
 207. PRINT DATE  
 208. PRINT SIGNATURE  
 209. PRINT NAME  
 210. PRINT ADDRESS  
 211. PRINT CITY  
 212. PRINT STATE  
 213. PRINT ZIP  
 214. PRINT PHONE  
 215. PRINT DATE  
 216. PRINT SIGNATURE  
 217. PRINT NAME  
 218. PRINT ADDRESS  
 219. PRINT CITY  
 220. PRINT STATE  
 221. PRINT ZIP  
 222. PRINT PHONE  
 223. PRINT DATE  
 224. PRINT SIGNATURE  
 225. PRINT NAME  
 226. PRINT ADDRESS  
 227. PRINT CITY  
 228. PRINT STATE  
 229. PRINT ZIP  
 230. PRINT PHONE  
 231. PRINT DATE  
 232. PRINT SIGNATURE  
 233. PRINT NAME  
 234. PRINT ADDRESS  
 235. PRINT CITY  
 236. PRINT STATE  
 237. PRINT ZIP  
 238. PRINT PHONE  
 239. PRINT DATE  
 240. PRINT SIGNATURE  
 241. PRINT NAME  
 242. PRINT ADDRESS  
 243. PRINT CITY  
 244. PRINT STATE  
 245. PRINT ZIP  
 246. PRINT PHONE<

1234

observations

# SOLS ROCHES MINERAUX

Demandeur

Date de reception

Serie

## BULLETIN d'ANALYSES

Origine

Nombre  
d'échantillons

### Analyses Generales (sur matiere sechee a 100 ° C ) %

### Determinations Diverses

N° Labo. -

Refer. Demandeur:

Totale (fusion alcaline)

attaque  
triacide Residu Quartzueux  
SiO<sup>2</sup> combinee

Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>

total exprime en Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>

Fe O

Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>

Mn O

Ti O<sup>2</sup>

Ca O

Mg O

K<sup>2</sup>O

Na<sup>2</sup>O

P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>

Perte au feu (1000°)

TOTAL

N° Labo. -

Refer. Demandeur:

Humidite 105 ° %

Eau de constitution  
(% échantillon seche a 100 °)





# EAUX

Demander =

origine =

Date de reception  
des échantillons

Serie.

Equilibre

des sels dissous -

dossier commencé le .....

Bon à transcrire  
(Visa)

Nombre  
d'échantillons

[illegible]

## VEGETAUX

**Series:**

**Origine:**

Nombre  
d'échantillons:

[illegible]

## Le Chef de

Tous les résultats sont exprimés en % de matière sèche à 105°C

### Abstract

[illegible]

### Determinations et travaux effectués sur échantillons divers

[illegible]



Determinations effectuées sur échantillons de sols, roches, minéraux divers (2)

[illegible]

Chiffres à reporter sur le tableau 4/c du rapport d'activité mensuel







#### 4 - ENVOI DES RESULTATS ET CLASSEMENT DES DOSSIERS

Lorsque toutes les analyses demandées et tous les contrôles nécessaires ont été effectués, le bulletin d'analyse, signé du chef de laboratoire, est photocopié

- cette photocopie est adressée au demandeur
- le dossier complet, bulletin d'analyses, feuilles de travail et de contrôle, est classé durant une année environ dans une chemise suspendue puis, après ce délai, classé aux archives où il demeure toujours facilement accessible.
- les tracés du Technicon, dont les références sont reportées sur chaque document de travail, sont conservés 2 ans puis détruits.

#### 5 - RELEVÉ D'ACTIVITÉ ET RAPPORTS

Chaque mois, les relevés journaliers d'activité sont réunis, leurs indications sont transcrites sur des relevés mensuels (p.34 à 39 ) qui permettent de connaître le nombre de dosages de chaque espèce effectué par chercheur et par discipline?.

Ces dosages sont affectés d'une valeur relative "T" établie en fonction

- des produits chimiques utilisés
- du matériel consommable utilisé (et de sa fragilité)

Ces relevés mensuels sont regroupés chaque trimestre pour permettre l'élaboration d'un rapport trimestriel qui ventile en 3 tableaux toute l'activité du laboratoire entre les divers demandeurs. ( cf. pages 40 à 42 )

Chaque année le prix de ce "T" est calculé en fonction de la production et des dépenses effectuées. Ceci nous permet de fixer le prix de revient des analyses et de prévoir le budget de l'année suivante.

#### 6 - APPROVISIONNEMENT EN PRODUITS CHIMIQUES ET MATÉRIEL CONSOMMABLE

Chaque matin, un employé du Secrétariat interroge les préparateurs ou aide-préparateurs sur leurs besoins en produits ou matériel. La distribution en est faite aussitôt sur bons signés du chef de laboratoire. Ces bons sont regroupés chaque mois. Les sorties sont portées sur les fiches de stock. (cf. p. 44 )

1 2 3

24

Detail des determinations effectuées pour le service . . . . .

[illegible]

## Détail des déterminations effectuées pour le Service

Déterminations	Vol. Unit T									Totaux Tableau	
		nombre	T	nombre	T	nombre	T	nombre	T	nombre	T
<u>reports</u>											
<u>Analyses générales</u>											
SiO <sub>2</sub> Tot. (fus. alk.)	5,1										
Residu quartz eux	1,5										
SiO <sub>2</sub> combinée	3,6										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (colorimétr.)	1,7										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( " )	1,1										
TiO <sub>2</sub> ( " )	1,3										
MnO ( " )	1,6										
CaO (Complex.)	2,0										
MgO (— " —)	2,1										
Na <sub>2</sub> O (triacide)	1,2										
K <sub>2</sub> O ( " )	1,2										
Na <sub>2</sub> O (Berzelius)	1,4										
K <sub>2</sub> O ( " )	1,4										
Perte au feu	0,9										
CO <sub>2</sub>	1,9										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> complexométrie	1,7										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> volumétrie	1,0										
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total fusion	1,6										
<u>Déterminations alcaline</u>											
<u>diverses —</u>											
MnO soluble	1,8										
S Total	2,0										
C minéralisable	1,3										
N minéralisable	6,4										
MnO volhard	1,8										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Voltamétrie	1,7										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Voltamétrie	1,2										
<u>Total par colonne</u>											

# Détail des déterminations effectuées pour le Service

Déterminations	Val. Unit. T									Totaux Lancéau	
		nombre	T	nombre	T	nombre	T	nombre	T	nombre	T
reports											
Eaux et Solutions											
Condit. et Conducat. des des concentrations	0,8										
pH	0,4										
Resistivité	0,4										
Cl <sup>-</sup>	1,0										
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	1,0										
PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	1,0										
CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	0,3										
CO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	0,5										
S <sup>--</sup>	2,0										
SiO <sub>2</sub> dissoute	1,0										
Matières organiques	2,5										
N total	1,8										
N en NO <sub>3</sub>	1,0										
N en NH <sub>3</sub>	1,3										
SiO <sub>2</sub> totale	1,8										
Ca <sup>++</sup>	0,7										
Mg <sup>++</sup>	0,8										
Na <sup>+</sup>	0,7										
K <sup>+</sup>	0,7										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7										
O Dissous	1,2										
Mn	1,8										
Débit solide	0,8										
Co <sub>2</sub> libre	1,2										
Total par colonne											

Detail des determinations effectuees pour le service d.....

Determinations	Val. Unit. "T"									Total Latéraux	
		nombre	T	nombre	T	nombre	T	nombre	T	nombre	T
<u>Physique</u>											
Humidité ass <sup>e</sup>	0,9										
pH eau	1,2										
" KCl	0,4										
pF	1,4										
Eau de constitution	5,0										
Perméabilité	5,6										
Fractions granulométr.	1,4										
dégâts	3,4										
Stabilité structurale	7,0										
Limites liquidité	1,6										
" Plasticité	0,8										
" Retrait	5,4										
Densité réelle (pycnomètre)	1,0										
" (pousée)	0,6										
" apparente	1,0										
Porosité	2,3										
Tamisages (fractions)	0,5										
Séparations densimétriques	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
= 1 <sup>re</sup> fraction	2,5										
= 2 <sup>e</sup> fraction	0,5										
Extraction d'argile	3,9										
— " — de sables	2,5										
Argille maximum	6,1										
Calcinations	1,0										
Defferisation	1,0										
Total par colonne :											
Totaux de la page											
= totaux latéraux =											



Rapport à l'écriture de.....  
 Détail des déterminations effectuées pour le service .....

Déterminations	Val. Unit. T									Totaux latéraux	
		nombre	T	nombre	T	nombre	T	nombre	T	nombre	T
<u>Reports</u>											
<u>Matières organiques</u>											
C. organique (W. et B.)	1,5										
" (Anne)	2,0										
"	1,8										
<u>- Humus -</u>											
Ext <sup>on</sup> pyro: M.H.T	2,9										
acides humiques	3,8										
<u>Ext<sup>on</sup> Dabin</u>											
mat. humiq. totales	3,0										
acides humiques	2,2										
acides fulv. ext. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4,6										
<u>Electrophorèse</u>											
Ext <sup>on</sup> pyro: 1 <sup>er</sup> Fract.	3,6										
2 <sup>e</sup> "	0,3										
3 <sup>e</sup> "	0,3										
Ext <sup>on</sup> Dabin 1 <sup>er</sup> Fract.	4,2										
2 <sup>e</sup> "	0,3										
3 <sup>e</sup> "	0,3										
<u>Total par colonne</u>											



**Abstract**

40

Service	Chercheur	Par chercheur		Total par Service	
		Nombre de déterm.	Valeur T	Nombre de déterm.	Valeur T
TOTAUX					

## Mouvement des échantillons

EXISTANT au

- échantillons en attente .....
- échantillons en cours d'analyse .....

ECHANTILLONS RECUS en cours de .....

---

TOTAL

SITUATION au

- échantillons en attente .....
- échantillons en cours d'analyse .....
- échantillons terminés .....

---

TOTAL

## OBSERVATIONS

Ces fiches ( rouges pour les produits et jaunes pour le matériel) portent au recto le nom du produit ou matériel, les autres appellations sous lesquelles il peut être connu, l'indication du lieu de stockage de la réserve (placard, étagère, etc...), le "stock d'alerte" quantité correspondant à 6 mois d'utilisation normale pour les produits et matériel courant et un an pour les acides ou produits ne voyageant que sous certaines conditions.

Au verso, c'est une fiche de magasin habituelle : entrées, sorties, stock.

Chaque mois, une fois les sorties transcrites sur les fiches, un relevé est fait de tous les articles pour lesquels une sortie a été effectuée . Ce relevé fait apparaitre

- la consommation du mois
- le stock restant
- la valeur du "stock d'alerte"
- les commandes en cours

Cela permet de décider très rapidement d'une commande urgente en cas de consommation brusquement augmentée. cf. montage p. 45



## Entretien

Produits	Verrerie	Matériel	Entration
quantité	Désignation		
Visa du chef de laboratoire :			
Date =			

4-5-0

## CHAPITRE II

### Echantillonnage

Lors de la constitution d'un dossier de demande d'analyse, la feuille de travail, afférente à la préparation des échantillons, est établie en priorité ( mod. p. 50 ).

En fonction des analyses demandées, le Chef de Laboratoire indique, sur ce document, les divers traitements, prélèvements ou broyages à effectuer. Cette feuille est aussitôt remise au responsable de la section " Echantillonnage ".

Celui-ci se conforme alors aux indications des protocoles suivants pour les opérations de

- marquage
- séchage
- prélèvements
- préparation d'échantillons composites
- broyages

Une fois les échantillons préparés, la conservation des divers sachets, boîtes et flacons représente une activité non négligeable de cette section.

Une règle absolue a été établie : Tous les échantillons remis aux préparateurs doivent être retournés dans la même journée. Quelque soit le volume du laboratoire, cette règle essentielle devrait être appliquée.

En début de journée, les préparateurs demandent au responsable de l'échantillonnage les sachets ou boîtes qui leur sont nécessaires.

Aussitôt les pesées ou prélèvements effectués, les échantillons sont rendus et classés immédiatement.

### Conservation des échantillons

Les échantillons quelle que soit leur nature :

- liquides
- sols
- roches
- minéraux
- etc...

portent un numéro de laboratoire dont :

- la première lettre correspond à la section de classement
- le numéro suivant est formé des deux derniers chiffres de l'année de la demande
- la dernière référence étant le numéro d'ordre

Ex. P-70 - 483

A chaque section de classement correspond une couleur d'étiquette et un lieu de rangement.

Les inscriptions de ces étiquettes doivent être toujours effectuées avec le tampon marqueur ou, pour les références de demandeur, avec un marqueur feutre.

#### I. - Les échantillons de produits solides (sols roches, minéraux, etc

Sont conservés en boîtes de carton.

- Ces boîtes sont étiquetées du N° du laboratoire et de la référence du demandeur.
- les diverses préparations d'un même échantillon (prélèvements pour structure, terre fine, terre broyée, etc...) sont réunis dans la même boîte
- lorsque les échantillons sont de très petite taille, on en réunit plusieurs dans la même boîte mais en spécifiant bien sur l'étiquette

Ex. E - 70 - 110 à 116



## II. - Les échantillons d'eau

Sont généralement contenu dans des bouteilles de plastique portant les références du demandeur. Ils sont parfois accompagnés d'un deuxième prélèvement en flacon de verre. Noter dans la colonne "Observations" du cahier de "Mouvement des échantillons d'eaux" l'absence ou la présence du deuxième flacon.

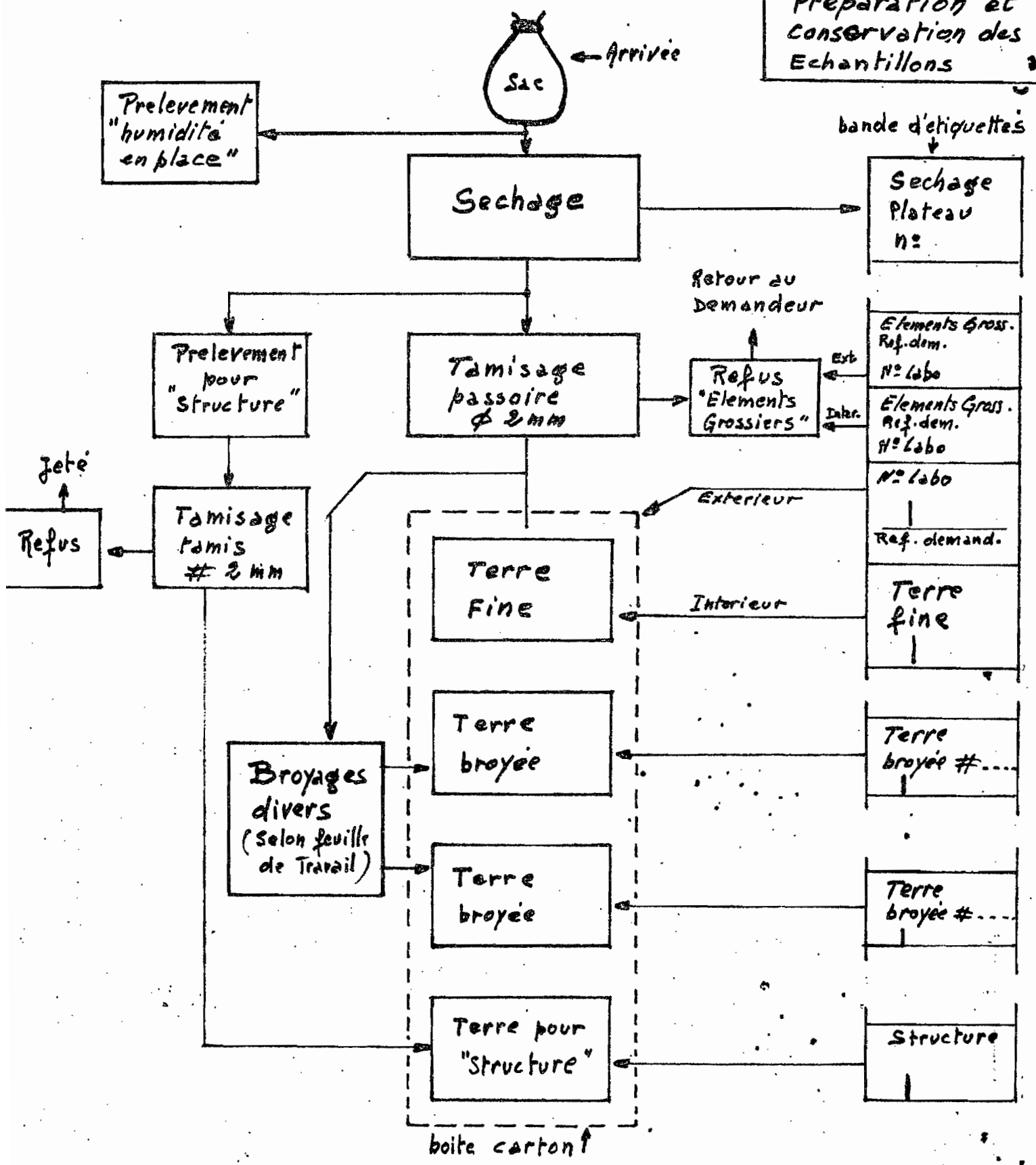
- Dès leur arrivée au laboratoire demander au secrétariat la feuille de demande d'analyse. Vérifier si les références portées sur l'échantillon et sur la demande concordent parfaitement, attacher à chaque flacon une étiquette de couleur correspondante à la lettre de référence (voir tableau de classement des échantillons) et portant le numéro du Laboratoire inscrit au marqueur noir.
- Les bouteilles de plastique sont conservées à l'échantillonnage et classées sur les rayons correspondant à leur couleur.
- les bouteilles de verre sont aussitôt placées dans le réfrigérateur du laboratoire.

Ces échantillons sont conservés jusqu'à ce que l'ordre soit donné de les jeter

- Dans ce cas :
  - enlever les étiquettes laboratoire
  - ranger les bouteilles (plastique et verre) dans l'entrée
  - ne pas jeter l'eau qu'elles peuvent encore contenir.

Ces entrées et sorties d'échantillons sont consignées sur le cahier "Mouvement des échantillons d'eaux" avec toutes observations utiles.

Schéma	Sols
Préparation et conservation des Echantillons	



Éléments Gross. Ref. dem. N° Labo
Éléments Gross. Ref. dem. N° Labo
N° Labo
Ref. demand.
Terre fine
Terre broyée #....
Terre broyée #....
Structure



Poids d'échantillon de sols ou de roches à prélever et préparer pour les analyses compte tenu des contrôles éventuels et d'une marge de sécurité de 10 %.

## DETERMINATIONS PHYSIQUES

### Prélèvement pour structure

Perméabilité .....	220 g
Instabilité Structurale ...	100 g
pF (par valeur) .....	50 g
% Agrégats .....	35 g

### Prélèvement de mottes

Porosité	] .....5 Mottes de 10 à 20 g environ
Densité réelle ..	
Densité apparente	

### Terre fine

Granulométrie .....	70 g
Argile maximum .....	50 g
Séparation de sables	] selon nature de l'échantillon et quantité demandée
Extraction d'argile	
Densité réelle .....	50 g
pH .....	70 g

### Terre broyée à 0,5 mm

#### Limites d'Atterberg

Liquidité, plasticité .....	250 g
Retrait .....	230 g

## DETERMINATION S CHIMIQUES

### Terre fine

Complexe échangeable .....	100 g
----------------------------	-------

### Terre broyée à 0,5 mm

Séparation densimétrique des matières non humifiées .....	100 g
---	-------

Terre broyée à 0,2 mm

Fer libre .....	10 g
Fer ferreux .....	5 g (à broyer <u>le jour</u> de l'analyse)
Phosphore assimilable .....	10 g

Terre broyée à 0,1 mm

Analyses générales

- par attaque triacide (broyage spécial) ...	10 g
- par fusion alcaline .....	10 g
Fer total .....	5 g
Bases totales .....	20 g
Phosphore total .....	5 g
Acide carbonique (Schroedter).....	20 g
Eau de constitution .....	5 g
Carbone .....	20 g
Azote .....	5 g
Humus .....	10 à 80 g selon teneur

## PREPARATION ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS

S O L S

### I. - Etiquetage

- Vérifier d'après la feuille de "Préparation des échantillons" que tous les sacs sont là et que les références correspondent exactement.
- Etablir pour chaque échantillon une bande d'étiquettes choisie d'après la lettre de référence.
- les deux nombres constituent la référence laboratoire :
  - deux derniers chiffres de l'année
  - numéro d'ordresont marqués avec le tampon (utiliser un encreur toujours bien chargé).
- Les références du demandeur sont inscrites au marqueur noir.
- Toutes les étiquettes constituant la bande sont marquées en même temps.
- Après la mise au séchage de l'échantillon, le numéro du plateau sera inscrit en haut de la bande d'étiquettes, et celle-ci classée d'après ce numéro dans le fichier du séchage.

### II. - Séchage

- Verser le contenu entier du sac dans un plateau (bien propre), retourner le sac pour tout récupérer puis le donner au lavage.
- Vérifier la concordance des étiquettes intérieure et extérieure. En laisser une dans le plateau et jeter l'autre.
- Noter sur la bande d'étiquettes du laboratoire le numéro du plateau.
- Si le volume de l'échantillon est trop important remplir plusieurs plateaux. Dans ce cas noter sur la bande d'étiquettes les numéros de tous les plateaux.

- Mettre les plateaux au séchage et la bande d'étiquettes dans le fichier.
- Le séchage est terminé quand la terre s'effrite bien entre les doigts sans coller ni former de boules.
- Noter sur la feuille de travail les dates de début et fin du séchage.

### III. - Tamisages

#### A- Echantillon pour "structure"

- à faire uniquement quand cela est marqué sur la feuille de travail.
- mélanger soigneusement la totalité de l'échantillon comme il est indiqué aux "Méthode Générale - Quartage" Après avoir fait trois fois le tas étaler en gâteau et prélever par points, sur toute l'épaisseur de la couche, en suivant les diamètres jusqu'à obtenir le poids indiqué.
- Ce prélèvement est passé sur un tamis de 2 mm (maille carrée) les mottes sont légèrement effritées entre les doigts en les écrasant le moins possible.
- Le refus, constitué de cailloux ou graviers est jeté.
- La terre <sup>passée/</sup> est placée dans un sac de plastique où est agrafée l'étiquette "Structure".

#### B- Echantillons pour "Chimie"

- La totalité de l'échantillon (ou l'échantillon restant après le prélèvement pour "Structure") est pesé (le poids noté dans la colonne "Poids total" de la feuille de travail) puis passé sur une passoire (tamis à trous ronds) de 2 mm.
- La terre est effritée entre les doigts. Lorsque cela est absolument nécessaire écraser avec un pilon de bois les mottes trop résistantes. Le refus doit être uniquement composé :
  - de débris végétaux qui sont jetés
  - de cailloux, graviers ou fragments de roches qui sont recueillis et pesés.
  - ce sont les "Eléments grossiers". Leur poids est noté sur la feuille de travail ainsi que la date du tamisage.
  - ces éléments grossiers sont placés dans un sac en plastique avec une

étiquette intérieure et une extérieure.

- quand la série est terminée ces éléments grossiers sont remis au demandeur (noter la date sur la feuille de travail)

- La terre fine ainsi tamisée est placée dans une boîte de carton portant à l'extérieur l'étiquette où sont
  - le numéro du labo
  - les références demandeurla deuxième étiquette "terre fine", ainsi que l'étiquette du demandeur (qui se trouvait dans le sac) sont placées à l'intérieur de la boîte. Les étiquettes "Terre broyée" sont momentanément placées également dans la boîte.
- Si la quantité d'échantillon est trop importante pour le volume de la boîte : bien mélanger l'ensemble de la terre fine, puis la passer au partiteur de la façon décrite aux "Méthodes Générales - Prélèvement au partiteur".
- Si la moitié de l'échantillon ainsi obtenue est trop importante : passer une deuxième fois au partiteur
- Si la moitié de l'échantillon est insuffisante pour remplir la boîte, passer au partiteur l'autre moitié et joindre au premier prélèvement. Si nécessaire recommencer une ou plusieurs fois jusqu'à obtenir environ 1 kg d'échantillon.
- Pour l'échantillon restant, demander des instructions au chef de laboratoire. Ne jamais jeter d'échantillons sans son accord

#### IV. - Broyages

Divers broyages peuvent être demandés, voir feuille de travail.

Dans tous les cas opérer de la façon suivante:

- prélever le poids d'échantillon à broyer en passant au partiteur la totalité de la terre fine jusqu'à obtenir approximativement le poids indiqué.
- opérer le broyage au mortier de porcelaine selon la méthode indiquée au chapitre "Méthodes Générales - Broyage" en utilisant le tamis indiqué sur la feuille de travail.
- l'échantillon broyé est placé dans un sachet de plastique avec l'étiquette "Terre broyée" (indiquer la maille).



PREPARATION ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS
METHODES GENERALES
PRELEVEMENT AU PARTITEUR

- Ce procédé permet de prélever rapidement une partie représentative d'un échantillon volumineux
- Les prélèvements sur la terre fine  $< 0,2$  mm doivent être faits en utilisant le partiteur à lames écartées de 6 mm
- La largeur de la pelle est la même que celle de l'appareil (10 Cm)
- Les boîtes de récupération doivent être placées très soigneusement de façon à bien couvrir l'ensemble des déversoirs
- Le partiteur, les boîtes et la pelle doivent être soigneusement nettoyés avant et après usage.

#### MODE OPERATOIRE

- Prendre avec la pelle une petite portion d'échantillon et l'étaler d'un mouvement du poignet de façon à obtenir une couche uniforme épaisse de  $\frac{1}{2}$  cm environ.
- Poser l'extrémité de la pelle sur le début des lamelles et verser en faisant parcourir à la pelle toute la largeur de l'appareil.
- Répéter l'opération jusqu'à épuisement de l'échantillon.
- La totalité du produit a été ainsi partagée en deux parties égales. L'une est remise dans la boîte, l'autre est partagée de la même manière.
- On peut répéter ces opérations jusqu'à réduire à 50 g environ. Une réduction à un poids plus petit ne serait pas valable avec un partiteur de cette dimension et une telle granulométrie.

# PREPARATION ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS

## METHODES GENERALES

### Q U A R T A G E

Ce procédé permet de séparer un échantillon volumineux en deux parties identiques.

Le poids d'échantillon à traiter est fonction de la grosseur des éléments les plus gros.

Cette taille limite la réduction de l'échantillon à une certaine quantité en dessous de laquelle le partage ne serait plus valable.

Dans les conditions habituelles, pour des échantillons dont la taille des morceaux les plus gros est inférieure à 10 mm, on peut réduire par quartage successifs 10 kg à 300 g.

## MODE OPERATOIRE

Il est nécessaire de disposer d'une surface assez grande et bien propre.

Pour les échantillons de poids inférieur à 10 kg une table de 1 m de long sur 80 cm de large suffit.

Vider la totalité de l'échantillon à quarter en un tas, à environ 1/4 de la longueur de la table.

Avec une petite pelle, prélever des portions de 100 g environ, en prenant à la base du tas.

Verser le contenu de la pelle pour former un nouveau tas conique, en versant sur la pointe du cône de façon que le produit se répande bien sur toute la surface.

Quand tout l'échantillon est transféré sur le 2<sup>e</sup> tas, répéter cette opération une deuxième fois, puis une troisième fois en prenant toujours de petites portions à la base d'un tas et en versant toujours sur la pointe du nouveau tas.

En général, à moins que la taille du produit soit trop hétérogène, trois opérations suffisent pour un bon mélange.

A ce moment, appliquer à plat le fond de la pelle sur le sommet du cône.

Appuyer en effectuant un mouvement circulaire de façon à aplatir le tas et à obtenir un "gâteau" circulaire de 1 à 2 cm d'épaisseur.

Tracer sur ce gâteau deux diamètres perpendiculaires le partageant en quatre parties égales.

Séparer très nettement ces quatre parties avec le tranchant de la pelle.

Prélever les deux segments opposés dont on formera, si nécessaire, un nouveau tas pour un deuxième quartage.

PREPARATION ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS
METHODES GENERALES
PREPARATION D'ECHANTILLONS COMPOSITES

- Ce sont des échantillons résultant du mélange de plusieurs prélèvements
- Ces prélèvements sont effectués sur des échantillons déjà broyés à la taille indiquée sur la feuille de travail.

#### MODE OPERATOIRE

- Etaler dans un plateau la totalité de l'échantillon broyé.
- bien mélanger puis étaler en couche uniforme sur toute la surface du plateau.
- prélever par points, en suivant les diagonales et médianes, sur toute l'épaisseur de la couche.
- peser ainsi le prélèvement indiqué sur la feuille de travail.
- réunir les divers prélèvements formant l'échantillon composite, dans un béccher de 100 cc.
- sécher 24 heures à l'étuve à 105° (à moins d'indication contraire)
- transférer ce mélange d'échantillons dans un pot de plastique de 250 cc fermé par un opercule de plastique et un bouchon vissé
- placer ces récipients sur l'agitateur mécanique
- agiter 1 heure
- placer l'échantillon ainsi mélangé en sachet étiqueté "Echantillon Composite N° ... (indiqué sur la feuille de travail).



## PREPARATION ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS

### METHODES GENERALES

#### BROYAGE

Quel que soit le mortier utilisé, la condition générale et essentielle est la parfaite propreté du matériel (Tamis, mortier, pilon).

#### I. - Broyage au mortier de porcelaine

- C'est le mode de broyage le plus courant, utilisable pour les sols et souvent pour les roches et minéraux.
- Une petite partie de l'échantillon, 10 g environ, est placée dans le mortier et broyée en prenant garde de ne pas faire sauter de matière en dehors.
- après 4 à 5 minutes de broyage faire passer la totalité du produit broyé sur le tamis (de la grosseur indiquée sur la feuille de travail). Agiter le tamis par petits mouvements secs et en tapant toutes les 5 agitations.
- remettre dans le mortier la partie restant sur le tamis et recommencer le broyage comme ci-dessus.
- répéter les opérations broyage-tamissage jusqu'à ce que tout soit passé à travers le tamis.
- A ce moment seulement, prendre une nouvelle partie de l'échantillon à broyer.

#### II. - Broyage au mortier d'Abich

- utilisé pour casser et broyer de petites quantités de corps durs.
- placer une petite quantité d'échantillon au fond du mortier, placer le pilon et taper dessus avec un marteau en faisant tourner le pilon d'un quart de tour entre chaque coup.
- il est souvent nécessaire de terminer ce broyage soit au mortier de porcelaine, soit au mortier d'agate.

### III. - Broyage au mortier d'agate (ou porphyrisation)

- attention le mortier d'agate coûte très cher et est très fragile, il casse facilement.
- ce mortier permet de broyer très finement et l'on ne tamise pas après.
- placer une très petite quantité (1/2 g maximum) de matière dans le mortier et écraser en pressant très fort jusqu'à ne plus sentir les grains rouler sous le pilon . Le broyage est alors terminé et l'on passe à la portion suivante.

## Préparation et Conservation des échantillons

### Matériel nécessaire

#### SECHAGE

Les échantillons de sols doivent être séchés le plus rapidement possible, à l'abri des poussières et des petits animaux (lézard), la température ne doit pas dépasser 50°C de crainte d'apporter des modifications à la nature des matières humiques.

Pour cela, nous avons en cours de construction un four tunnel (plan p.64/65) où les échantillons sont soumis au séchage de lampes à infrarouge de 375 w sur 220 volts. Ces lampes sont montées 2 par 2 en série ce qui évite tout risque de surchauffe.

A chaque étage, un ventilateur souffle de l'air pris à l'extérieur du bâtiment, après passage sur une toile filtrante. Chaque tunnel est ainsi ventilé et maintenu en très légère surpression par rapport à l'atmosphère ambiante, ce qui évite toute entrée de poussières.

Ce four permet de recevoir 16 plateaux d'échantillons (20x40x5cm) sur chacun de ses 3 étages indépendants soit 48 échantillons au total.

#### BROYAGES GROSSIERS

Dans les sols, la séparation terre fine/éléments grossiers est effectuée pour la majorité des cas dans un broyeur à barres (photo p.66) fabriqué par l'atelier du Centre d'Adiopodoumé.

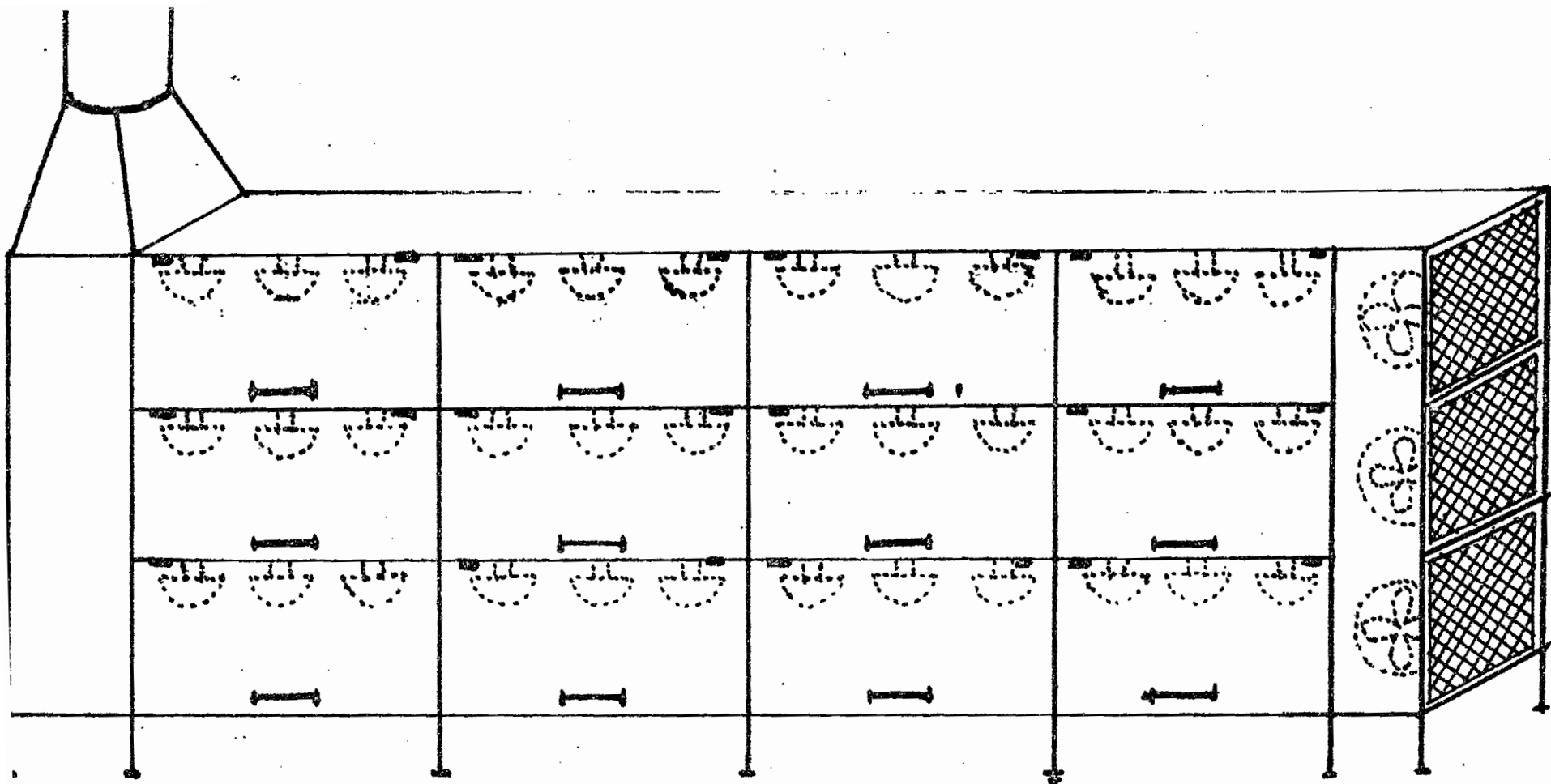
Ce broyeur comporte 3 postes. Les cages en acier inoxydable (épaisseur 1 mm) sont perforées de trous ronds de  $\varnothing$  2,5 mm; elles ont une longueur de 310 mm pour un diamètre de 196 mm; elles sont garnies de 3 barres d'acier comprimé de  $\varnothing$  30 mm.

Les échantillons pour "structure" sont écrasés soit à la main, soit au pilon de bois, sur un tamis à maille de 2 mm.

Un concasseur à machoire nous serait nécessaire pour le traitement des échantillons de roches. Nous n'en possédons pas encore.

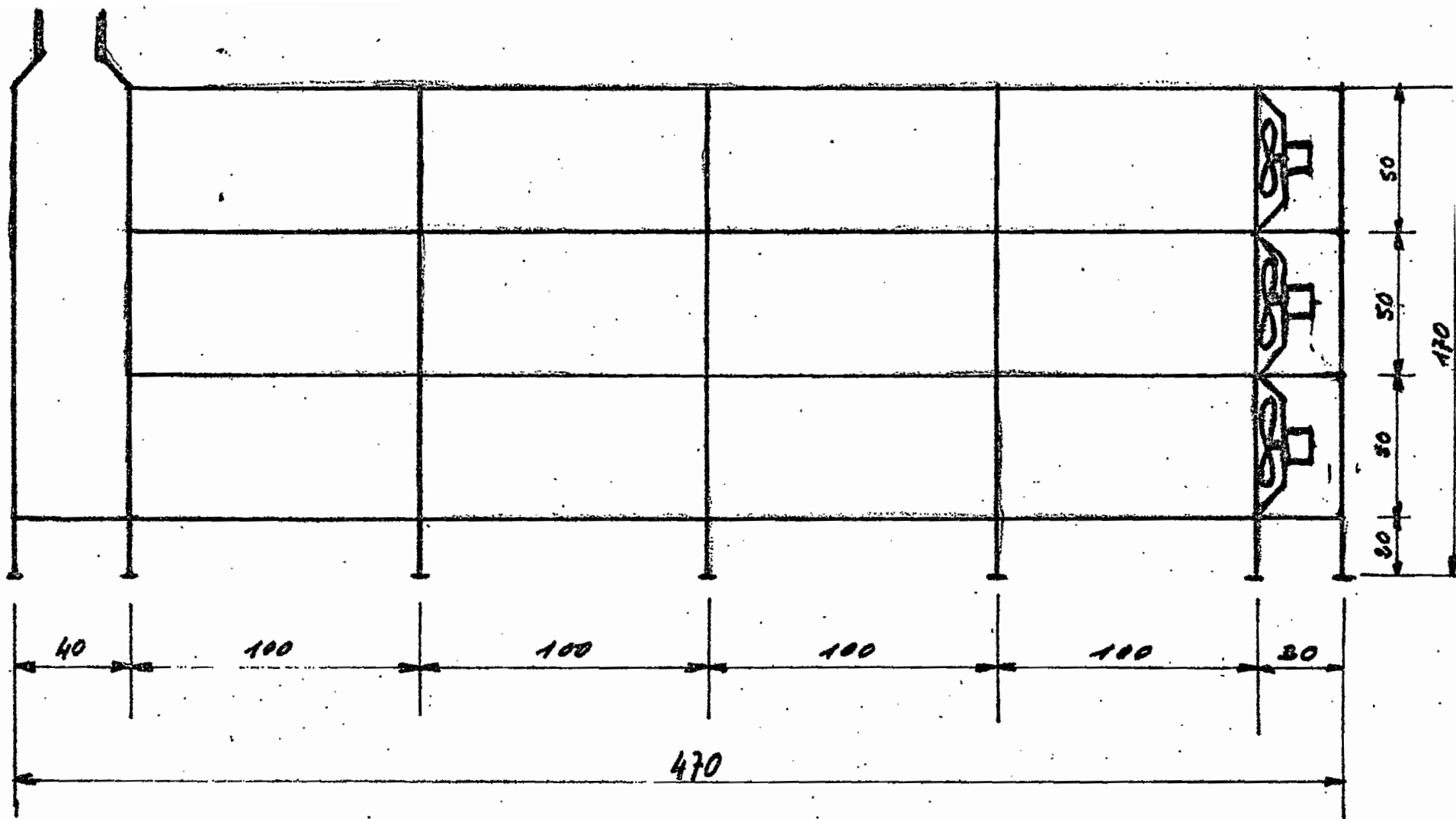
Les échantillons de matières végétales (tiges et feuilles) sont traités dans un broyeur à marteaux gondar.





Montants en <sup>fer</sup> ~~acier~~ de 30 mm  
 etagers en contre-plaqué de 20 mm  
 portes en tôle de 1 mm  
 cheminée et cage des ventilateurs en tôle de 1 mm

Four - tunnel  
 pour séchage des échantillons  
 (chauffage infra-rouge)



Toutes dimensions en cm



## PRELEVEMENTS

Ils sont effectués par quartage sur les échantillons de grosse taille et de volumes importants. Sur les échantillons à la taille de  $\angle$  2 mm, nous utilisons un séparateur Jones ( 6 mm d'écart entre les lames ) : ce matériel est fabriqué en France par la Société Minemet, 69 rue de Vaugirard, Paris. Les pesées sont effectuées sur une balance sensible au g.

## B ROYAGES FINS

Nous utilisons pour cela :

- un broyeur planétaire Fritsch (photo p. 68) comportant 3 barres d'agate.
- un broyeur Dangoumau (photo p.68) particulièrement efficace pour les petits échantillons de racines.
- un mortier d'Abich pour les petits échantillons de roches dures.
- un classique mortier de porcelaine ( $\emptyset$  190 mm) qui, avec des tamisages fréquents, permet seul d'éviter tout risque de surbroyage.

## BOITES D'ECHANTILLONS

Nous faisons découper et entailler en usine des feuilles de carton ondulé selon le plan p. 69.

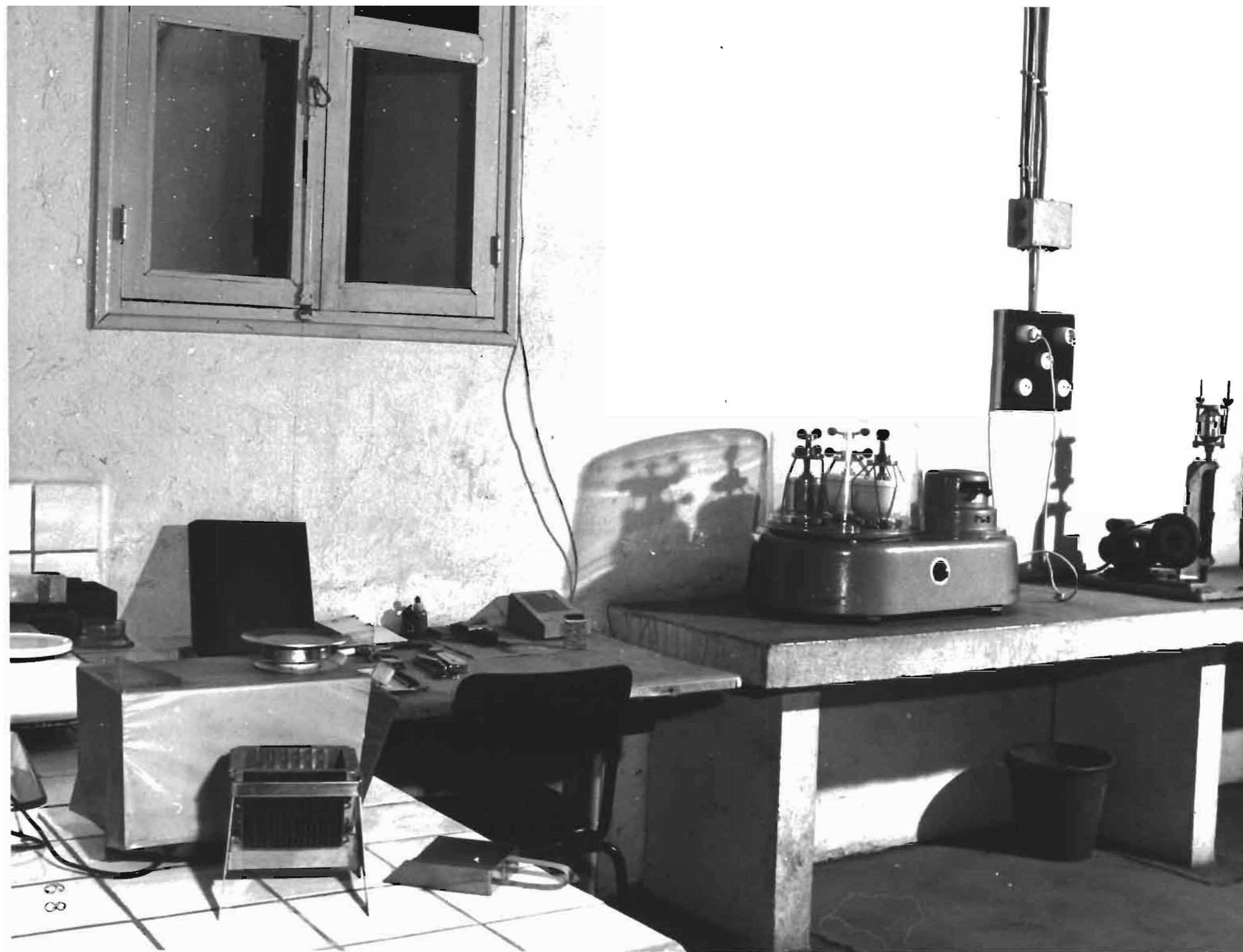
Ces cartons sont pliés et agrafés à mesure des besoins. Une telle boîte permet de conserver un échantillon de 1 kg de "terre fine" et les 3 sachets de broyage à diverses mailles.

## BOITES pour ECHANTILLONS de MOTTE

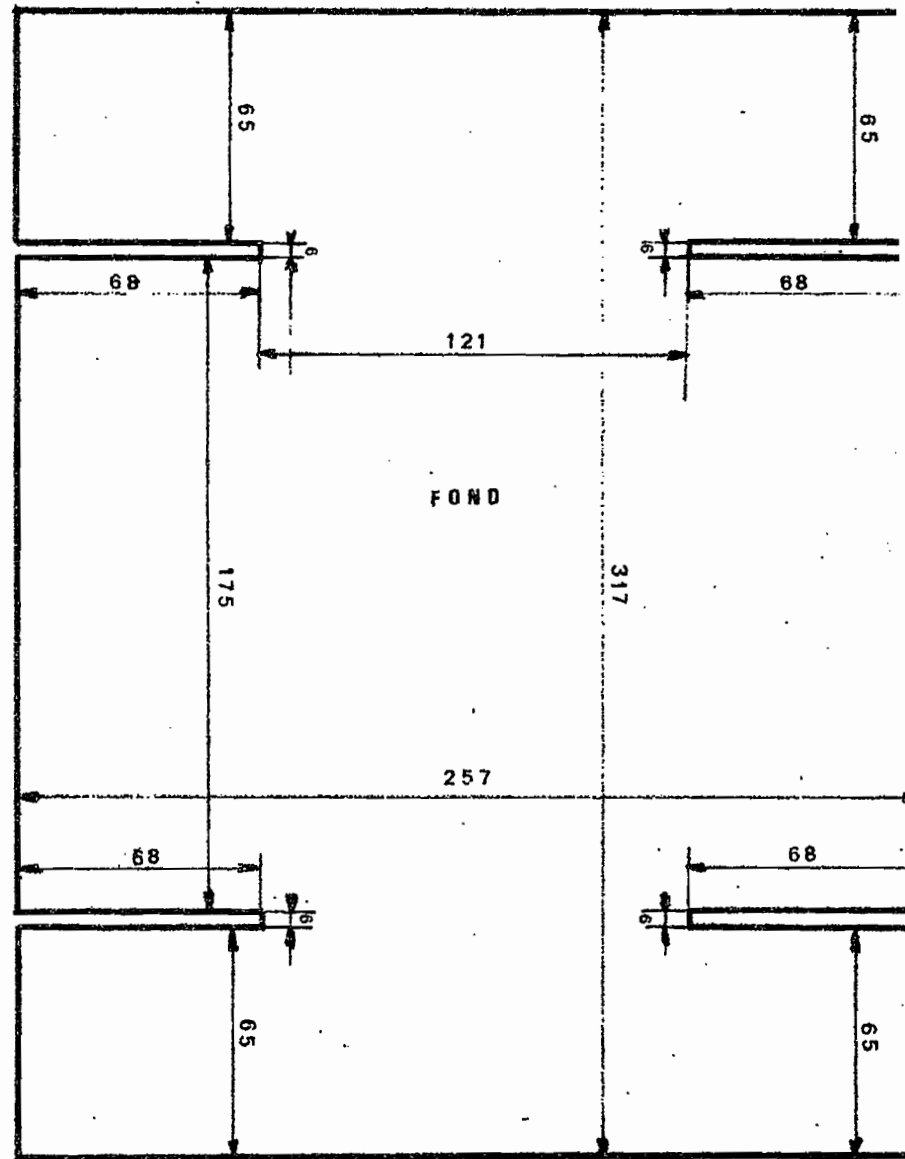
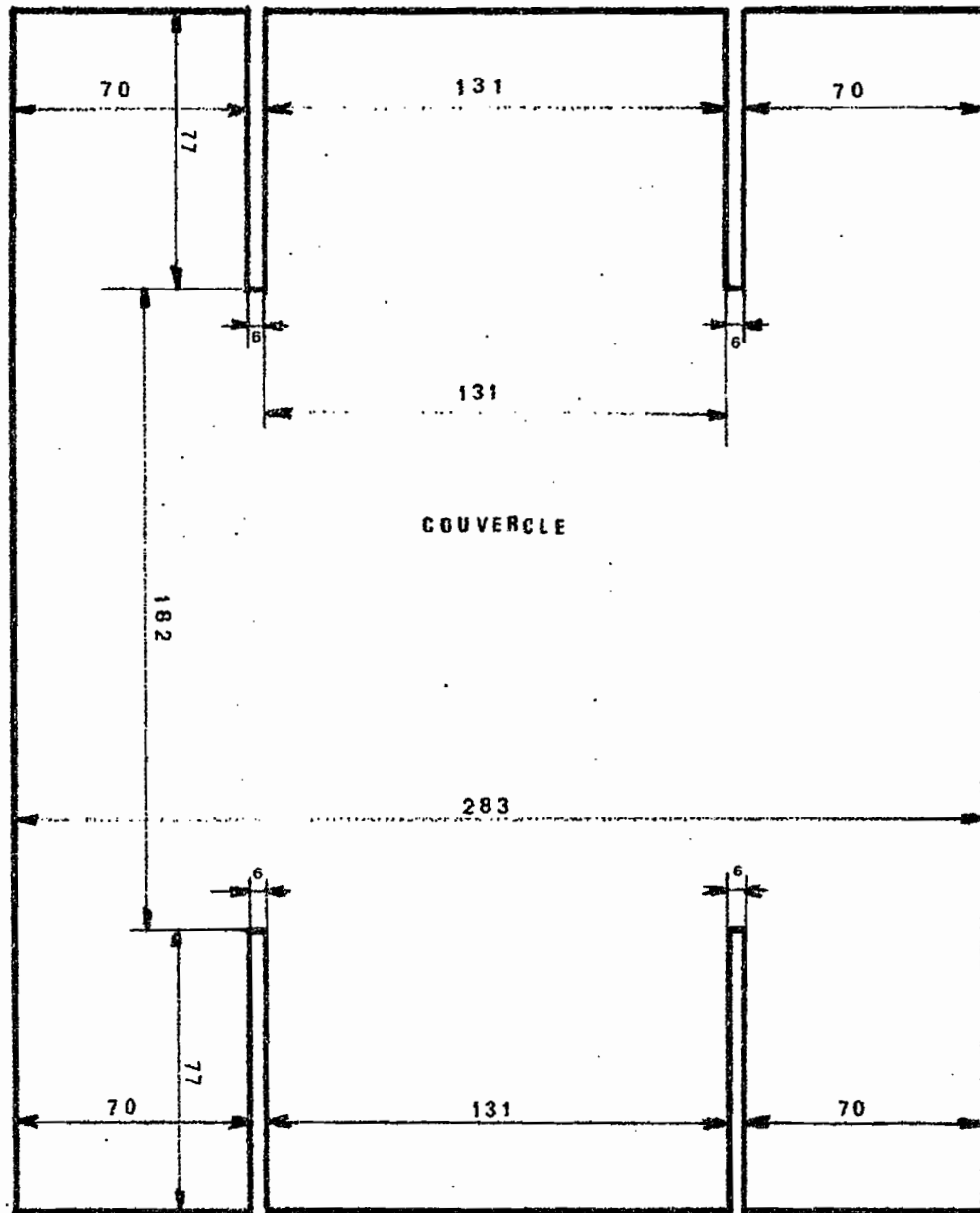
Ces échantillons très fragiles et peu nombreux sont conservés séparément dans des boîtes "Lab" n°2 (60x90x50 mm) en plastique transparent (3412 - 63 avenue de Stalingrad 95 Argenteuil).

## TUBES pour ECHANTILLONS de POUDRE VEGETALE

Nous utilisons des tubes plastiques transparents à bouchon coiffant de polystyrène souple  $\emptyset$  33 mm, haut 70 mm (ref.337) fabriqués par la maison Caubère, 75 avenue J.Jaurès, Paris.



# Boîte pour Echantillon



### CONSERVATION des ECHANTILLONS d'EAUX

Certains échantillons, destinés au dosage de diverses formes de l'azote ( $\text{No}^3$  -  $\text{NH}^3$ ) doivent être conservés au froid. Un réfrigérateur de 200 l. minimum est nécessaire.

### ETUVE

Une étuve réglée à  $105^\circ$  est nécessaire pour le séchage de certains échantillons végétaux afin d'en permettre le broyage.

### CHAPITRE III

#### Mise en route d'une série d'analyses

Les dossiers constitués au vu des demandes d'analyses, sont classés en attente.

Quand le moment est venu de les mettre en route

- la feuille "d'avancement de travail" est fixée sur le tableau de planning.
- le dossier renfermant les bulletins d'analyses ainsi que celui destiné à recevoir les feuilles de travail après que celles-ci soient exécutées sont placés sur des étagères accessibles du bureau de la secrétaire et de celui du Chef de laboratoire grâce à une ouverture dans le mur séparant les 2 pièces.
- les diverses feuilles de travail sont classées par détermination dans des dossiers suspendus à montage accordéon, chacun de ces dossiers renfermant 3 chemises :
  - en attente
  - en cours
  - en contrôle
- lorsque les dosages doivent être faits en "cascade" (ex. dosages de carbone faits après les déterminations d'azote, d'humus faits après les carbones, les prises d'essai étant fonction du dosage de l'élément précédent) les diverses feuilles Azote, Carbone, Humus sont fixées ensemble et placées dans la chemise "en attente" du dossier Azote. Lorsque cette analyse sera mise en cours, les feuilles suivantes (carbone, humus) passeront dans la chemise "en cours".
- Chaque matin, le Chef de laboratoire distribue, aux divers manipulateurs la (ou les) feuille correspondant au travail de la journée, en leur rappelant brièvement l'ordre dans lequel doivent être faites les opérations ainsi que des remarques éventuelles en raison de la nature de l'échantillon ou de ses particularités. Malgré les apparences, cela est assez rapide et ne prend pas plus de 15 à 20 minutes pour 14 opérateurs.

En fin de journée, chaque opérateur retourne, au Chef de laboratoire, les documents de travail pris le matin.

Il ne reste plus alors qu'à - vérifier le travail effectué ( temps de réactifs, volumes, poids etc...)



- préparer de même façon le travail du lendemain.

- Lorsqu'un essai a été accidenté (sauté, versé, etc...) la série continue. Il est simplement fait mention de l'accident dans la colonne "observations"; l'échantillon en cause sera repris avec une prochaine série.
- Le travail du secrétariat s'organise de la même façon :
  - chaque matin, la secrétaire reçoit les calculs à effectuer sur les déterminations effectuées la veille.
  - en fin de journée, les calculs et transcriptions effectués sont remis au Chef de laboratoire qui décide alors des résultats douteux à mettre au contrôle.

#### Echantillons au contrôle

Lorsque les résultats apparaissent douteux, soit en raison de leur valeur propre, soit par suite de la confrontation avec d'autres résultats, ils sont mis au contrôle de la façon suivante :

- Le résultat transcrit au crayon sur le bulletin d'analyse est effacé.
- Un "C" est porté en rouge sur la feuille de travail face à l'échantillon incriminé.
- Une nouvelle feuille de travail, portant le ou les échantillons au contrôle, est établie en rouge. Le cadre "relevé d'activité" est barré d'un tampon " Contrôle ": de cette façon, le nouveau dosage effectué ne sera pas compté dans l'activité du laboratoire.
- La feuille de contrôle est agrafée à la feuille originale et garnie d'un papillon portant la mention " Mis au contrôle le .../.../..." et placée dans la chemise des dosages "en attente".
- Lorsque ce contrôle sera mis à l'analyse, la feuille originale, avec le papillon daté de ce jour, sera placée dans la chemise "au contrôle".

#### Déterminations effectuées " en double "

Certaines déterminations, particulièrement en physique, sont assez fiables et l'on est conduit à effectuer 2 fois les travaux en laissant, entre les 2 essais, un écart assez long (généralement 1 semaine). Les chiffres obtenus doivent être suffisamment proches (5 à 15 % selon les déterminations) suivant quoi ils sont refaits une 3e fois ou plus. 72

Dans ce cas, les documents de travail sont établis en double et portent les références a/ et b/ (le cadre "relevé d'activité de la feuille b/ étant barré pour que la détermination ne soit comptée qu'une fois).

Lors de la mise en route de la feuille a/, la feuille b/ passe dans la chemise "En cours"; en cas de contrôle, les 2 feuilles passent dans la chemise "Au contrôle".

C'est uniquement lorsque toutes les déterminations et tous les contrôles ont été effectués, lorsque les confrontations de chiffres s'avèrent satisfaisantes (voir p.25 "Equilibre des Sels dissous" pour les eaux et p. 27 "Equilibre des éléments dosés" pour les analyses des cendres végétales) que le bulletin d'analyse sera signé et une photocopie adressée au demandeur. Toutes les feuilles de travail et de contrôles seront conservées.

## CHAPITRE IV

### Organisations des Sections Analytiques

Les analyses ou déterminations diverses se répartissent en grandes catégories, chacune d'elle faisant l'objet d'une section très autonome, possédant

- son responsable
- ses locaux
- son matériel
- ses appareils etc...

Le responsable de la section, en plus de son travail propre (analyses non courantes ou plus délicates) est chargé de :

- veiller à ce que les protocoles d'analyses soient strictement suivis
- préparer les solutions titrées et en effectuer le contrôle.
- intervenir auprès des manipulateurs rencontrant des difficultés.
- veiller à l'approvisionnement de sa section en produits et matériel.
- faire appel au Chef de laboratoire en <sup>cas</sup> de difficulté grave.

Au laboratoire d'Adiopodoumé, 4 sections fonctionnent ainsi :

- Chimie - effectue toutes les mises en solutions (sauf celles de matières organiques), soit pour une certaine forme d'éléments (Fer libre, Phosphore assimilable etc..), soit pour la totalité d'éléments contenus (attaques triacides, fusions alcalines etc. )
- effectue aussi divers dosages gravimétriques ou volumétriques qui ne peuvent être faits en section de spectrométrie (complexométrie de Ca, Mg, gravimétrie de SiO<sub>2</sub>, oxygène dissous dans les eaux etc..)

#### Spectrométrie

- opère sur les solutions préparées par la chimie (ou même par des laboratoires de disciplines) ainsi que sur les échantillons d'eaux, tous dosages réalisables par des méthodes physico-chimiques :
  - Spectrométrie d'absorption (colorimétrie) soit à l'autoanalyseur Technicon, soit sur un spectrophotomètre classique lorsque l'automatisation est difficile.
  - Photométrie de flamme
  - Spectrophotométrie d'absorption atomique

Cette section travaille en continue de 6 h. à 19 h., 2 préparateurs se relayant sur les appareils.

## Matières Organiques

- effectue toutes les mises en solution en vue du dosage de l'azote, les dosages étant en suite faits par la section de spectrométrie.
- tous dosages de carbone.
- toutes extractions et dosage des diverses formes de matières humiques.
- la séparation par électrophorèse des formes différentes d'acides humiques, les électrophorégrammes étant ensuite lus par la section de spectrométrie.

## Physique

Les travaux effectués par cette section sont extrêmement variés :

- analyses granulométriques
- limites d'attorberg
- séparations densimétriques
- porosité
- densité réelle et apparente
- perméabilité
- structure etc...

Toute cette organisation et cette hiérarchie ne valent qu'à la condition que le Chef de laboratoire garde un contact et un contrôle permanents avec chacun de ses employés. Ceci peut être obtenu par des passages plusieurs fois par jour auprès de chacun et par une intervention directe et très rapide en cas d'incident ou de difficulté. Dans ce but, toutes les salles du laboratoire sont reliées par interphone avec le bureau du Chef de laboratoire qui reste ainsi constamment à la disposition de chacun.

## CHAPITRE V

### Les hommes

Quels que soient les appareils de plus en plus compliqués,  
Quelles que soient les techniques de plus en plus élaborées,  
le facteur humain est toujours, et heureusement, déterminant de la  
valeur du laboratoire.

Afin que ce facteur soit le plus efficace possible, nous nous sommes  
particulièrement penché sur ses 3 aspects suivants :

- le choix du personnel
  - sa formation et son perfectionnement
  - sa direction tout au long des travaux qui lui sont confiés.
- 

#### 1 - Le choix du personnel de laboratoire

L'efficacité d'un personnel de laboratoire de grande production  
dépend de nombreux facteurs très divers, plutôt que des connaissances  
en chimie des intéressés.

Il est certes important que les manipulateurs de divers grades  
possèdent des connaissances théoriques suffisantes pour comprendre les  
travaux qu'ils effectuent et donc s'y intéresser davantage. Le souci de  
cette formation nous a d'ailleurs conduit à donner, à l'ensemble du per-  
sonnel, des cours de "perfectionnement professionnel", cours essentiel-  
lement théoriques, une heure par semaine.

Mais à notre avis, l'essentiel du choix concerne certaines qua-  
lités qu'il sera nécessaire de développer mais qui doivent nécessairement  
préexister :

- habilité manuelle
- sens de l'ordre
- mémoire visuelle
- sens des chiffres
- acceptation rigoureuse d'une méthode de travail très stric-  
te et de la discipline que cela entraîne.

Notre souci, lors d'un recrutement nouveau, est de choisir un  
candidat - dont le "coefficient intellectuel" soit suffisant

- dont le désir de perfectionnement soit sincère
- possédant, à un certain degré, ces qualités d'ordre, d'habileté manuelle, de discipline, de mémoire préalablement citées.
- ayant un minimum de connaissances de base.

Partant de ces principes, nous avons établi les règles suivantes pour le recrutement d'un nouvel agent :

- Nous recherchons des candidats (5 maximum par poste à pourvoir) ayant, comme instruction, le niveau du Brevet Élémentaire du premier cycle (enseignement court).
- Ces candidats subissent un examen comprenant :
  - une question écrite sur un sujet très général de chimie ou de physique. Ex.: "Dites tout ce que vous savez sur l'eau". Cette question est notée sur 5, durée 1/2 heure.
  - un petit problème très élémentaire de chimie ou physique. Ex.: "On verse une solution de chlorure de Baryum dans un liquide contenant de l'acide sulfurique. Il se produit un précipité qui est recueilli et pesé 1,227 g. Ecrivez la réaction. Dites quelle quantité d'acide sulfurique contenait le liquide examiné". Cette question est notée sur 10, durée 1/2 heure.
  - une épreuve de conversions d'unités est effectuée durant le même temps et notée sur 5.

Après ces épreuves, les candidats subissent 6 tests que nous avons choisis et élaborés pour déceler les qualités énumérées en tête de chapitre :

Habileté manuelle - 2 tests sont effectués ( voir p.80)

- des fioles jaugées de 50 cc sont remplies aux 3/4 d'eau; il s'agit, à l'aide d'une pissette de plastique, de les remplir le plus possible et le plus exactement possible jusqu'au trait de jauge.

Durée : 2 minutes

Notation: + 0,5 point par volume ajusté convenablement

(  $< 1 \text{ mm} \pm$  du trait )

- 0,5 point par ajustement incorrect ( $> 1 \text{ mm} \pm$  du trait)

- de petits godets de plastique (godets de  $2 \text{ cm}^3$  du Technicon) doivent être remplis de sable et bouchés. L'opération s'effectue à l'aide d'une spatule, au-dessus d'un entonnoir à large douille,

placé au-dessus d'une éprouvette graduée de 10 cc.

durée : 2 minutes

notation : + 0,5 point par tube rempli

- 1 point par cm<sup>3</sup> de sable versé (recueilli dans l'éprouvette)

### Sens de l'ordre

Un grand nombre de petits objets en tas sur une pailleasse: attaches "trombones" de tailles et de couleurs différentes, cylindres de porcelaine (isolants de fil électrique) de grande et petite taille, écrous, rondelles, vis etc... de tailles diverses.

Le candidat doit classer ces objets en tas bien séparés, selon leur nature, taille, couleur.

durée : 2 minutes

notation : a - nombre d'objets bien classés

b - " " mal classés

N - nombre de tas

M - note sur 10 attribuée d'après la façon d'agir du candidat, calme

précision du geste

économie de mouvements

on effectue ensuite le calcul suivant :

$$\left[ \left[ (a \times 0,1) - (b \times 0,1) \right] \times 0,1 N \right] + M \quad (\text{feuille p. 81})$$

### Mémoire visuelle

C'est le jeu de Kim bien connu :

20 objets sont placés sur un plateau recouvert d'un voile. Le voile est levé durant 30 secondes. Les candidats enregistrent, dans leur mémoire le nom des objets présentés; il leur est ensuite donné 3 minutes pour en dresser la liste.

notation : + 0,5 point par objet exact

- 0,5 point par objet inexact

### Sens des chiffres

Une feuille comportant 30 opérations (beaucoup plus qu'il n'est possible d'en vérifier) effectuées est remise à chaque candidat (feuille p. 82) : ces opérations sont en partie exactes, en partie fausses.





## Test "Habilité manuelle"

a) ajustage de fioles jaugées (durée 2 min.)

nombre ajustages exacts ( $\leq 1\text{ mm}$ ) .....  $\times 0,5 =$  .....

nombre ajustages inexacts ( $> 1\text{ mm}$ ) .....  $\times 0,5 =$  .....

Resultat(a) = .....

b) remplissage de godets (durée 2 min.)

nombre de godets remplis .....  $\times 0,5 =$  .....

Cm<sup>3</sup> sable versé .....  $\times 1 =$  .....

Resultat(b) = .....

Habilité manuelle (a+b) :

## Test "methode de travail"

(durée 30 s.) main droite .....  $\times 0,1 =$  .....

( " " " ) main gauche .....  $\times 0,1 =$  .....

( " " " ) 2 mains .....  $\times 0,1 =$  .....

methode de travail :

## Test "Sens de l'ordre"

(durée : 2 min.)

Nom : .....

### Test

a) . objets correctement classés : .....

b) . objets mal classés : .....

N) . nombre de tas : .....

M)  .....

### Calculs

$a \times 0,1 = \dots\dots\dots$

$- b \times 0,1 : \dots\dots\dots$

$c = \dots\dots\dots$

$c \times 0,1N : \dots\dots\dots$

$+ M : \dots\dots\dots$

Resultat: .....

### observations

Test sans des chiffres  
(durée 1 min.)

228	967	865	986	844	643
+ 432	+ 543	X 7	- 393	X 9	- 565
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
660	1510	5158	693	2796	287

432	528	325 62	362	548	500 10
- 418	X 9	23 6	+ 426	+ 252	00 5
<hr/>	<hr/>		<hr/>	<hr/>	
14	5732		788	795	

352	327	543	3	209	902
- 163	- 259	+ 928	+ 538	X 4	X 8
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
389	71	1471	531	806	7216

321 71	462	773	783	546	873
26 5	X 5	- 258	+ 132	- 325	- 395
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2310	1031	925	221	578

432	999	963	482	547	100 20
+ 698	+ 111	X 7	- 528	X 8	00 5
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
930	1110	6725	1010	4376	

Cette façon de noter permettrait d'arriver, pour un sujet excellent, à 120 points, les bons sujets atteignent 70 points; En dessous de 50 points, le candidat est à éliminer.

La durée totale de l'examen, pour 5 candidats, est d'une demi-journée.

Cela peut paraître fastidieux pour tout le monde, mais nous appliquons cette méthode depuis 8 ans et elle nous a donné satisfaction dans 90% des cas.

## 2 - Formation et perfectionnement

### Formation

Le candidat, nouvellement recruté, est affecté à une section où les manipulations de base lui sont d'abord apprises de façon très détaillée et très complète :

- prélèvement d'une fraction homogène d'un échantillon
- pesées
- mesures de volumes (éprouvette, pipette, fioles jaugées)
- filtration, lavages.
- utilisation d'un pHmètre

Cette période dure généralement 2 à 3 semaines durant lesquelles l'employé ne travaille que sur des solutions ou échantillons factices.

Ce 1er apprentissage effectué, il suit (en simple spectateur ou en aide occasionnel) le travail d'un employé sur le poste de travail le plus facile de la section.

Après 1 ou 2 semaines, une série d'échantillons (ayant été déjà analysés) lui est confiée et, à partir de ce moment, il travaille seul, sous la surveillance du chef de section.

C'est seulement après avoir répété 2 à 3 fois un minimum de 2 séries différentes d'échantillons connus qu'un travail normal lui sera confié.

Une période de 2 à 3 mois nous sera encore nécessaire avant qu'il est acquis un bon rendement.

### Perfectionnement

Chaque semaine, une heure est réservée à un cours de perfectionnement professionnel portant, alternativement, sur :

- des connaissances générales de chimie
- des connaissances générales de physique
- des connaissances plus approfondies de chimie analytique et de technique analytique .

Ceci doit permettre à un aide-préparateur, s'intéressant à son travail de présenter, dans le cadre du règlement intérieur du centre, après 5 ans de pratique dans sa catégorie, un examen de promotion interne lui permettant d'accéder au grade de préparateur.

### 3 - La direction des préparateurs tout au long des travaux qui leur sont confiés.

Quelles que soient la formation et les capacités du personnel, des protocoles très stricts ont été fixés pour les diverses opérations analytiques et certains contrôles systématiques ont été prévus (échantillon témoin placé dans une série, examen au microcospe des résidus d'attaques d'acides pour contrôler la qualité des lavages etc...)

Les documents de travail sont prévus pour mentionner des temps de réaction, des nombres de lavages, des durées de séchage ou d'opérations diverses qui obligent à suivre très exactement le protocole fixé.

Ce n'est pas là une mesure de méfiance.

C'est uniquement causé par la nécessité absolue d'aboutir à des solutions les plus semblables possibles pour permettre l'automatisme des mesures. Cela est fort bien compris du personnel que nous invitons, de temps à autre, à effectuer avec nous diverses vérifications (examen au microcospe des résidus d'attaque).

## CHAPITRE VI

### L'espace occupé

Un laboratoire d'analyse de série nécessite beaucoup de place; Malheureusement de nombreux impératifs limitent toujours l'espace accordé. Aussi est-il extrêmement important de confronter, de façon très précise, les besoins et les moyens pour aboutir à l'utilisation la plus judicieuse de la surface disponible.

Il n'est pas nécessaire d'avoir de très grandes salles, il est même plus profitable de disposer de pièces plus petites et plus nombreuses.

Une salle par section est un minimum. Il doit même s'y adjoindre des salles annexes :

- Laverie de vaisselle (une laverie par section est indispensable)
- Salle de tubes de gaz comprimés obligatoirement annexe à la pièce où ils sont utilisés.
- Salles d'attaques peuvent être communes à plusieurs sections, à
- Salles des balances condition que la distance à parcourir ne soit pas trop grande.

L'éclairage est très divers selon la nature des travaux exécutés dans la pièce :

- très vif dans une salle de volumétrie
- réduit dans une salle de spectrométrie
- faible dans une salle de balances

Nous allons, dans un 1er paragraphe, indiquer les dispositions de bâtiments qui, à notre avis, permettraient d'avoir un laboratoire parfaitement fonctionnel.

Dans un 2ième paragraphe, nous décrirons brièvement les salles du laboratoire d'Adiopodoumé, telles que nous les avons agencées pour utiliser au mieux les locaux existants.

## 1 - Projet d'un laboratoire fonctionnel

Nous proposons p. 87 le plan approximatif d'une cellule de travail valable pour 6 aides-préparateurs, assistés d'un garçon de laboratoire, et sous la direction d'un chef de section.

Elle se compose d'une salle de travail comportant 3 paillasses doubles (largeur 1,20m) disposées en épi A, B, C.

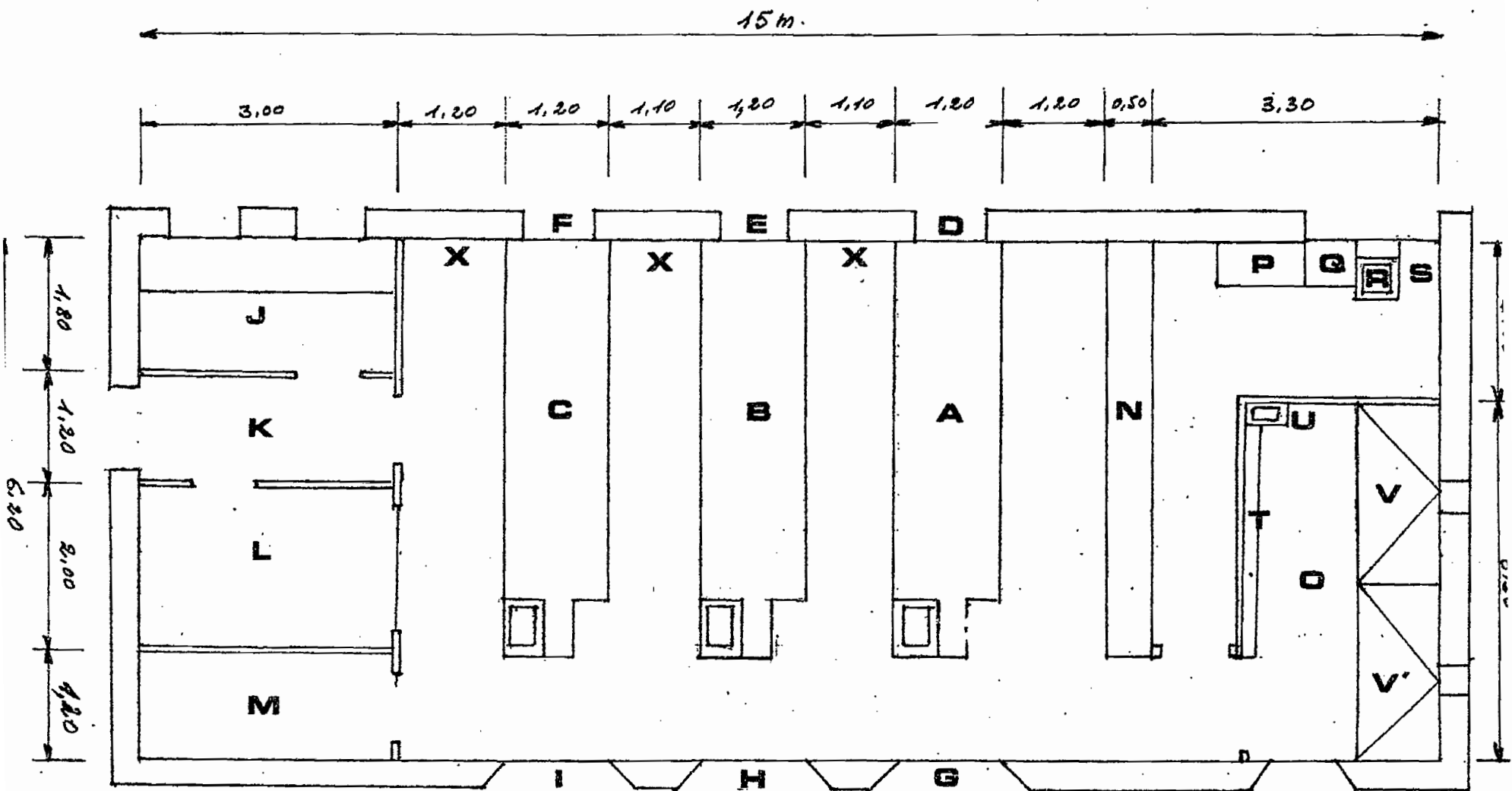
En bout de chaque paillasse se trouvent un évier, un socle permettant de placer les barils d'eau permutée ou bidistillée et un décrochement où vient se loger un chariot à vaisselle sale. Une baie fixe (avec toutefois une glace abattante) est placée à chaque extrémité D,E,F. Sur le mur d'en face se trouvent, en G,H,I, 3 fenêtres ouvrantes classiques. Contre le mur, en X, sont placées 3 armoires à produits chimiques. Le dessous des paillasses est aménagé en placards ou tiroirs. Un placard à double face N est destiné à recevoir la vaisselle; il ouvre, par sa face arrière, sur la laverie.

La laverie comporte un espace vide S où viennent se ranger les chariots de vaisselle sale; Un évier R devant lequel un socle est destiné à recevoir 2 barils d'eau permutée. Un égouttoir Q et une étuve à infra-rouges P destinée au séchage rapide de la vaisselle.

La salle d'attaques O comporte 2 hottes V et V', un évier U et une paillasse étroite T destinée aux flacons d'acides et réactifs.

A l'autre bout de la cellule, on trouve en J une salle des balances donnant sur l'entrée K. En L, le bureau du chef de section donne, par une grande baie, sur la salle de travail. En M, on trouve les toilettes et vestiaire.

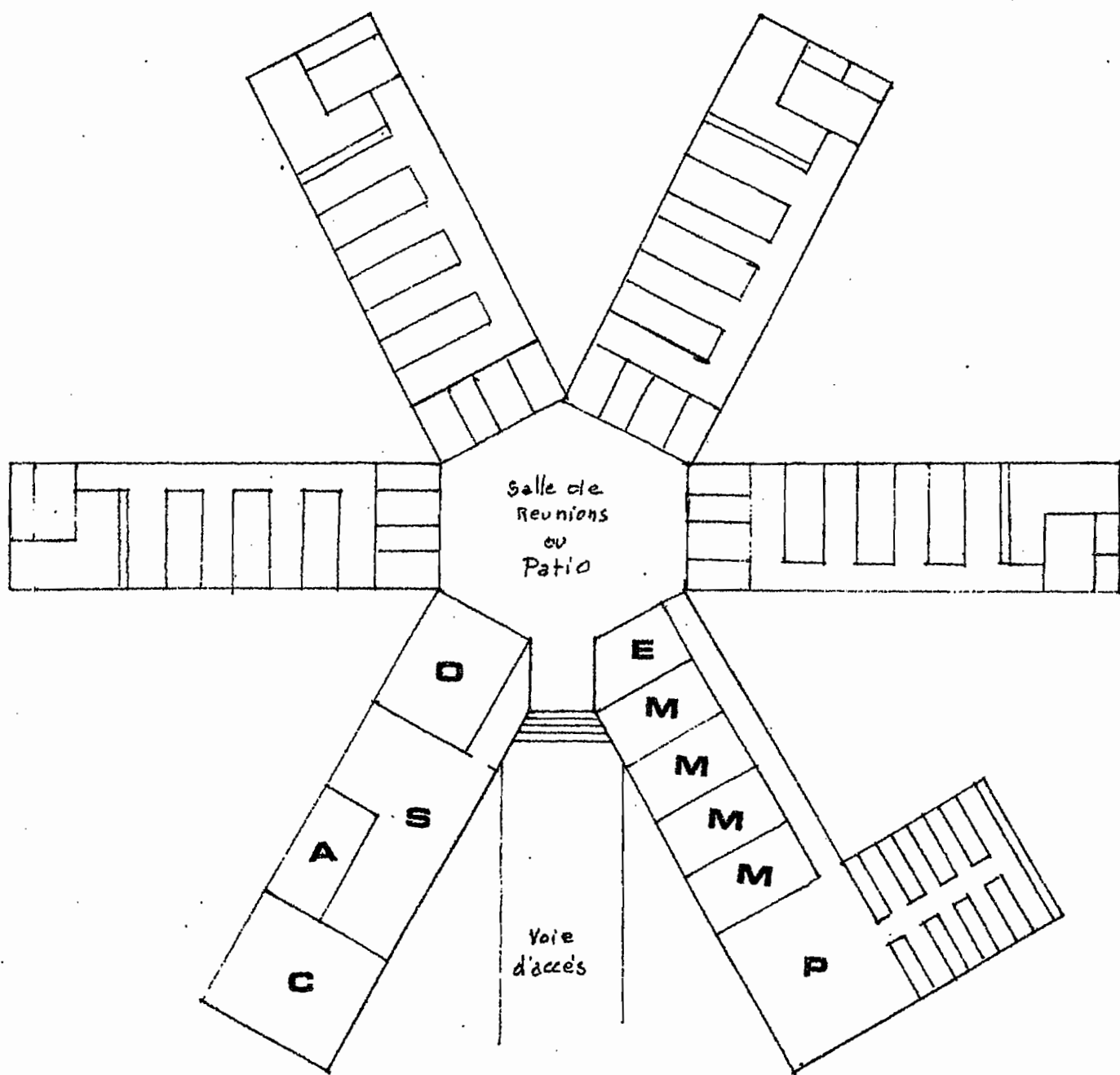
Cette cellule est parfaitement autonome; Le laboratoire est formé d'un groupe de 4 cellules (celles pourront être plus ou moins nombreuses selon les nécessités) groupées en étoile autour d'un espace central qui peut être, selon la latitude du lieu, une salle de réunion ou un patio (p. 88). Deux branches de l'étoile abritent, de part et d'autre de la voie d'accès, à gauche le secrétariat S, le bureau du Chef de laboratoire C, la salle des archives A; en bout une salle O est réservée au stockage des solutions en cours d'analyse.



cellule pour une section

(dimensions donnees en metres)





Plan d'ensemble d'un laboratoire d'analyses de série  
grouvant 4 sections et leurs "services communs"

A droite, on trouve en E la salle où seront les appareils producteurs d'eau permutée et bidistillée; en M les magasins d'acides, de produits chimiques, de verrerie; en P l'échantillonnage avec une grande surface pour la préparation des échantillons et des rayonnages pour leur conservation.

Nous précisons bien que ces 2 croquis (p. 87 et 88) sont uniquement des schémas et non des plans définitifs.

## 2 - Aménagements des salles du laboratoire d'Adiopodoumé

Nous inspirant des principes ci-dessus, nous avons aménagé les salles du laboratoire d'Adiopodoumé de la façon qui nous a semblé la plus fonctionnelle, compte tenu des bâtiments existants .  
Nous avons ainsi obtenu :

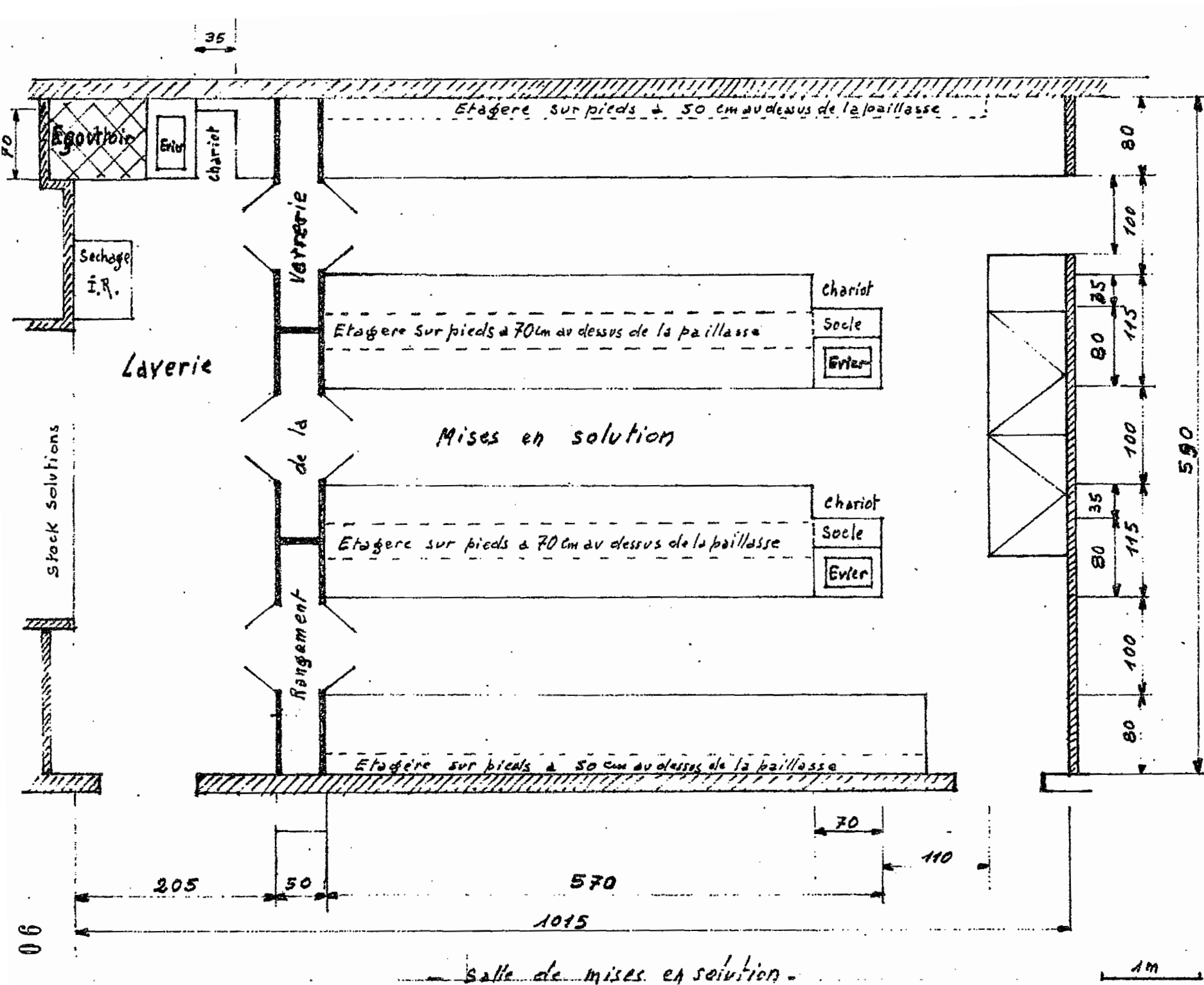
### Section I - Chimie

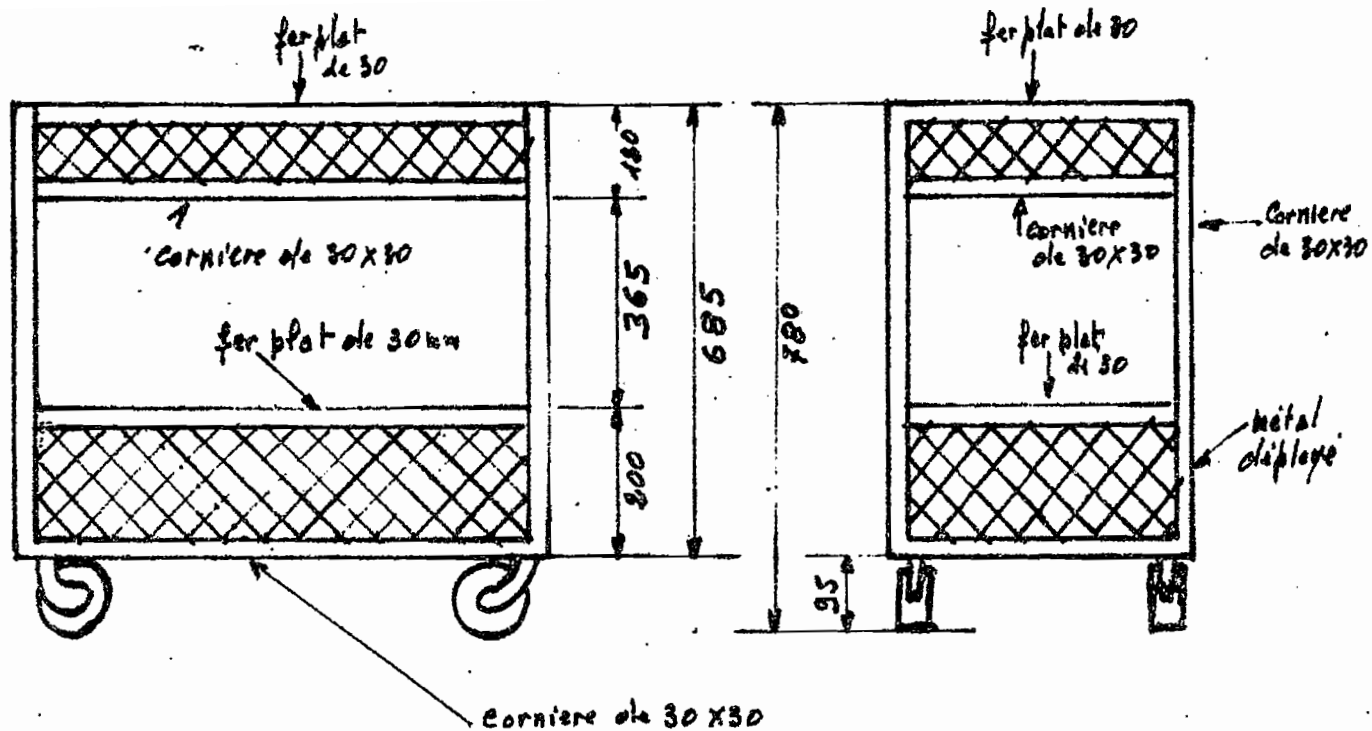
#### Une salle de mises en solution ( plan p.90, photo p.92)

comporte 4 longues paillasses en épi. Le mur du fond est un placard à double face donnant également sur la laverie. En bout des 2 paillasses centrales, un évier avec 3 robinets d'eau et un socle où se placent 2 barils d'eau permutée; des décrochements permettent de loger 2 chariots destinés à la vaisselle sale. Lorsqu'ils sont suffisamment garnis, ils vont s'encastrer dans le logement prévu dans la laverie, à côté de l'évier et un chariot vide prend leur place. Deux hottes qui existaient déjà ont été conservées; elles permettent de petites manipulations ne dégageant que peu de vapeurs nocives ( attaque Fer libre par exemple). En annexe, la laverie renferme des étagères destinées au stockage des solutions en attente ou en cours d'analyse.

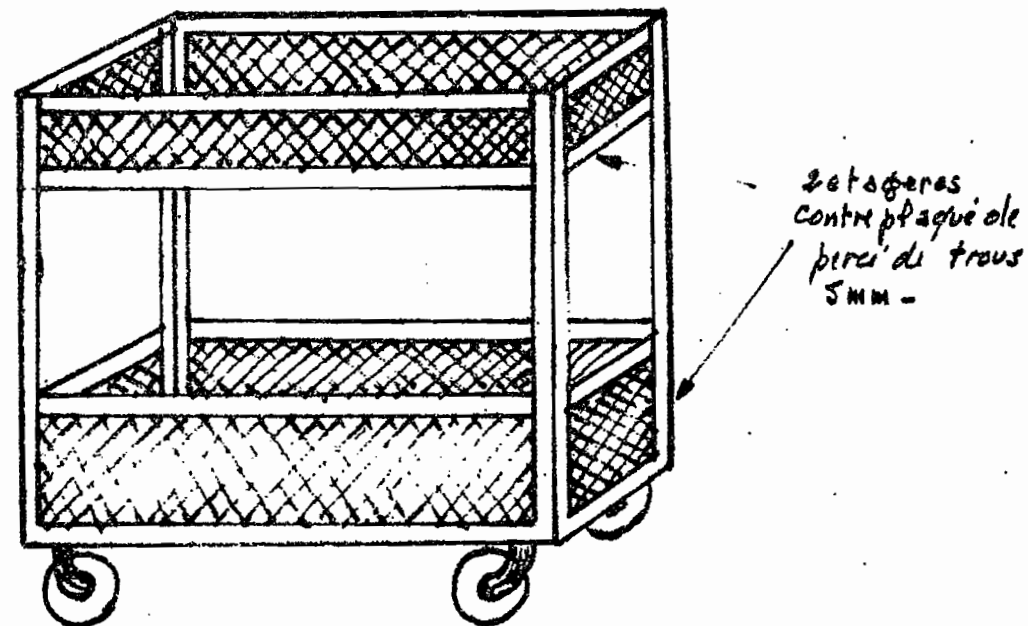
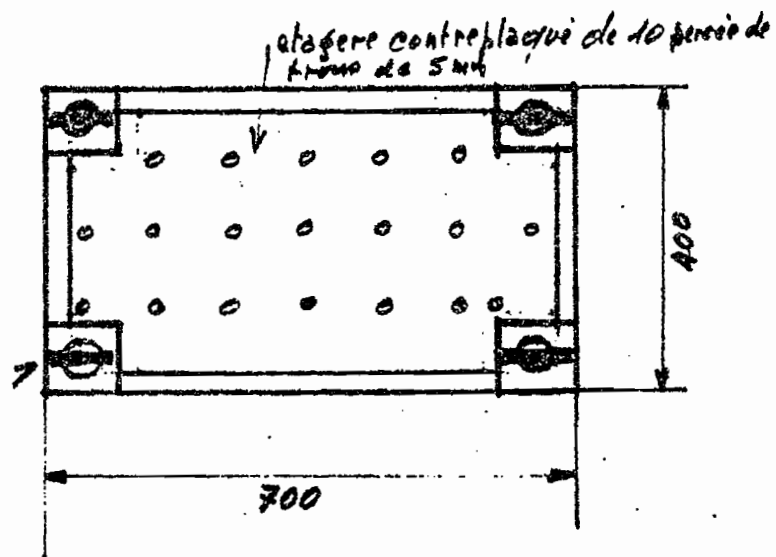
#### Une salle de gravimétrie - volumétrie

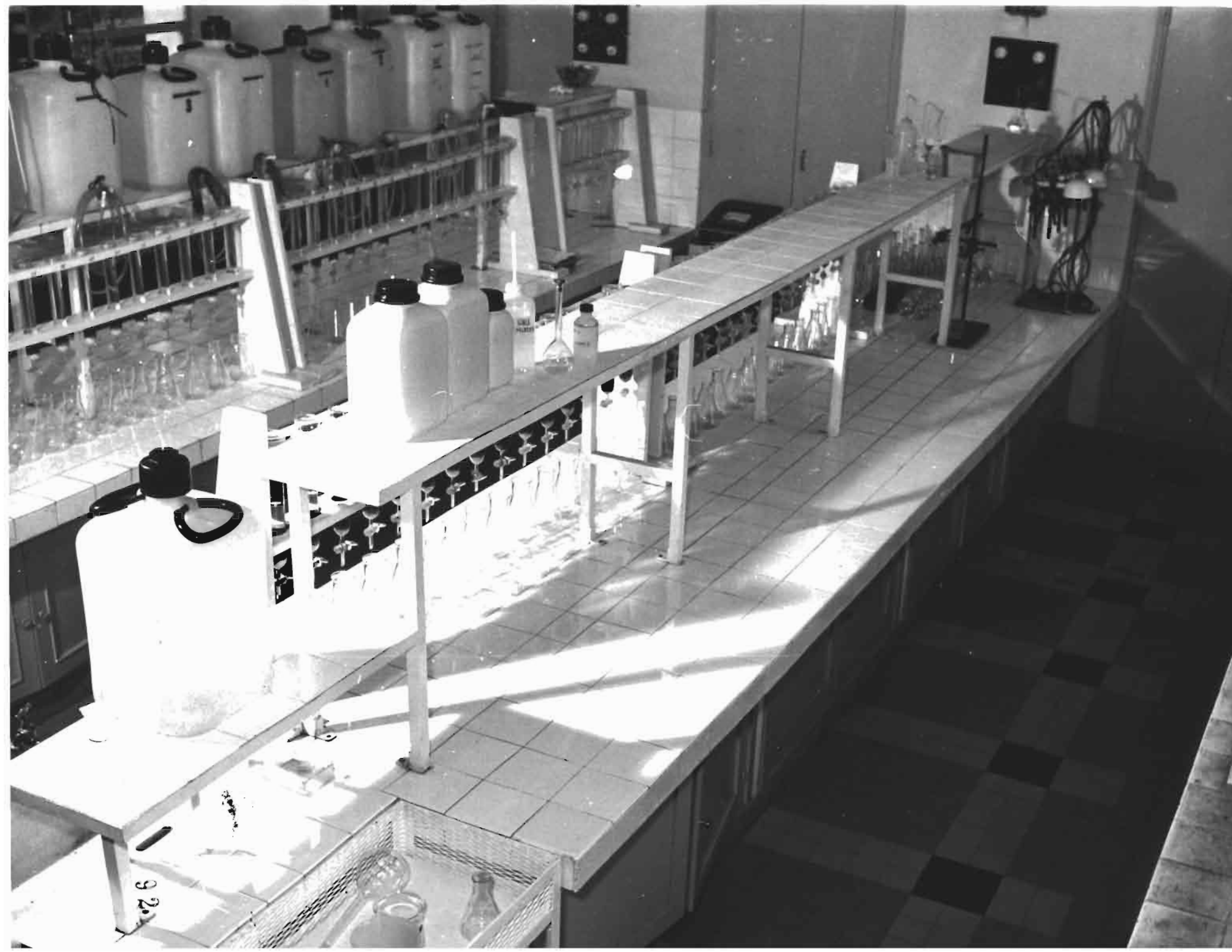
comporte 2 paillasses en épi du modèle des paillasses centrales de la pièce précédente. Il existe également 2 petites hottes destinées aux menus travaux et une longue paillasse très éclairée, destinée à la volumétrie. C'est dans cette pièce que se trouve le bureau du Chef de section.





# chariot à vaisselle (Toutes dimensions en mm)





## Section II - Spectrométrie (plan p.94, photo p.95)

comporte une petite pièce en annexe, très aérée, où sont logés les tubes de gaz comprimés en utilisation. Des conduits fixes amènent aux appareils les gaz détendus.

Les paillasses ont été construites en fonction des appareils qu'elles devaient recevoir. On a ainsi installé :

- photomètre de flamme
- photomètre d'absorption atomique
- 2 chaines Technicon
- Spectrophotomètre
- lecteur d'électrophorégrammes
- lecteur de tracés Technicon

de nombreuses étagères ont été aménagées pour recevoir les divers manifolds du Technicon avec les solutions correspondantes, ainsi que les diverses gammes étalon.

## Section III - Matières Organiques

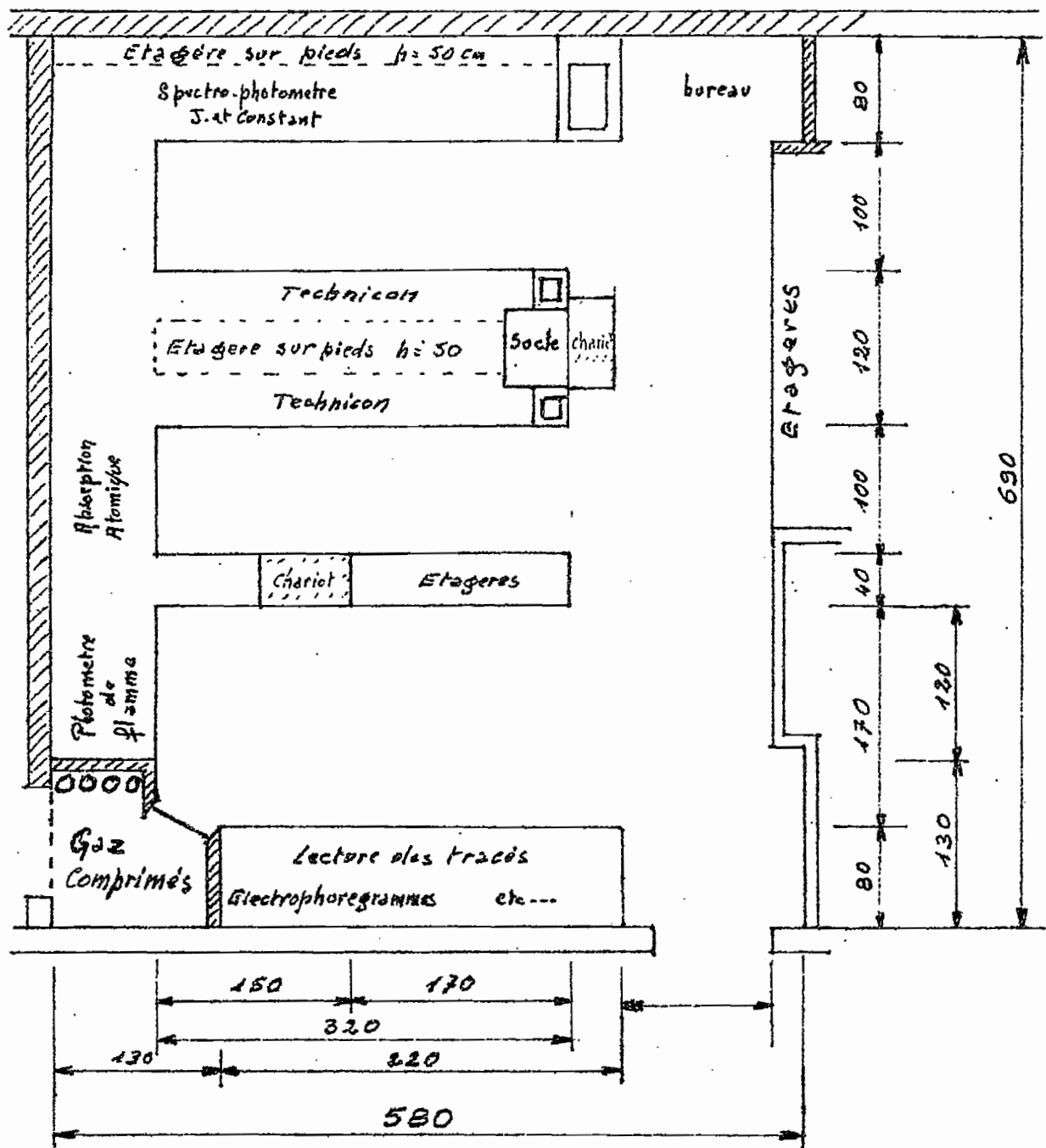
Cette section dispose d'une salle semblable à celle de chimie avec 2 paillasses en épi et 2 paillasses latérales. Deux petites hottes sont destinées aux menus travaux. En annexe se trouvent une laverie de vaisselle et un petit bureau pour le chef de section.

## Section IV - Physique

Une grande salle de travail, maintenue à une température la plus constante possible, reçoit les divers appareils ainsi que les balances. En annexe, une petite pièce abrite la laverie de vaisselle, les appareils chauffants : plaques, étuve, chalumeau. Deux hottes très ventilées sont réservées aux manipulations de produits organiques tels que bromoforme, benzène etc...

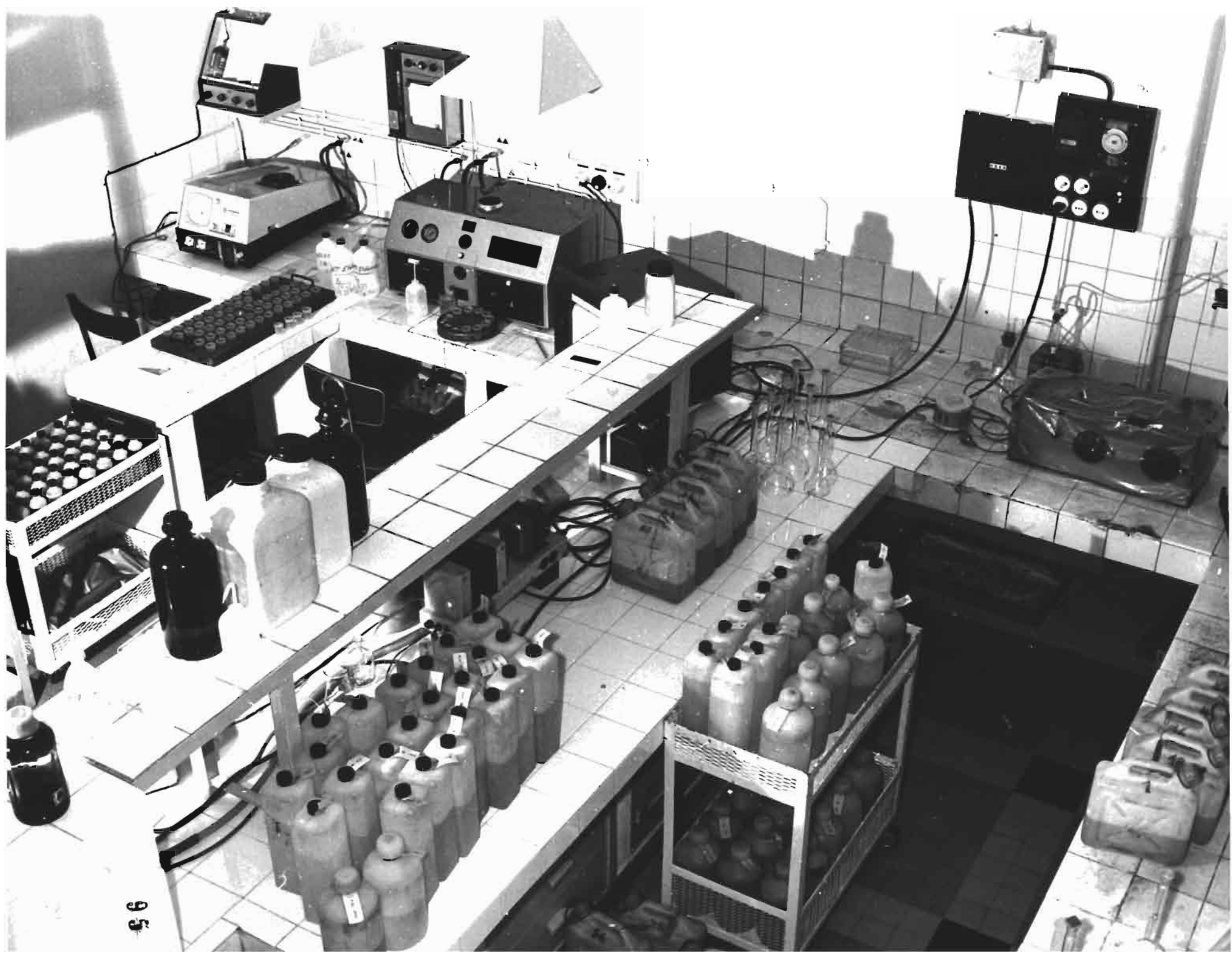
## Echantillonnage

L'équipement de cette salle a été décrit au chapitre II p.63 à 70, photo p. 68. Outre ce matériel, elle possède de nombreux rayonnages permettant de stocker 16.700 boites d'échantillons.



Détail  
 Aménagement  
 de la salle de  
 Spectrophotométrie

1m





## Bureaux

Le secrétariat et le bureau du chef de laboratoire sont très exigus et la place utilisée au maximum.

## Magasin

Les acides sont stockés dans un petit bâtiment indépendant. Les produits et la verrerie sont rangés dans divers placards soigneusement fermés, disposés dans diverses salles du laboratoire ce qui est extrêmement commode.

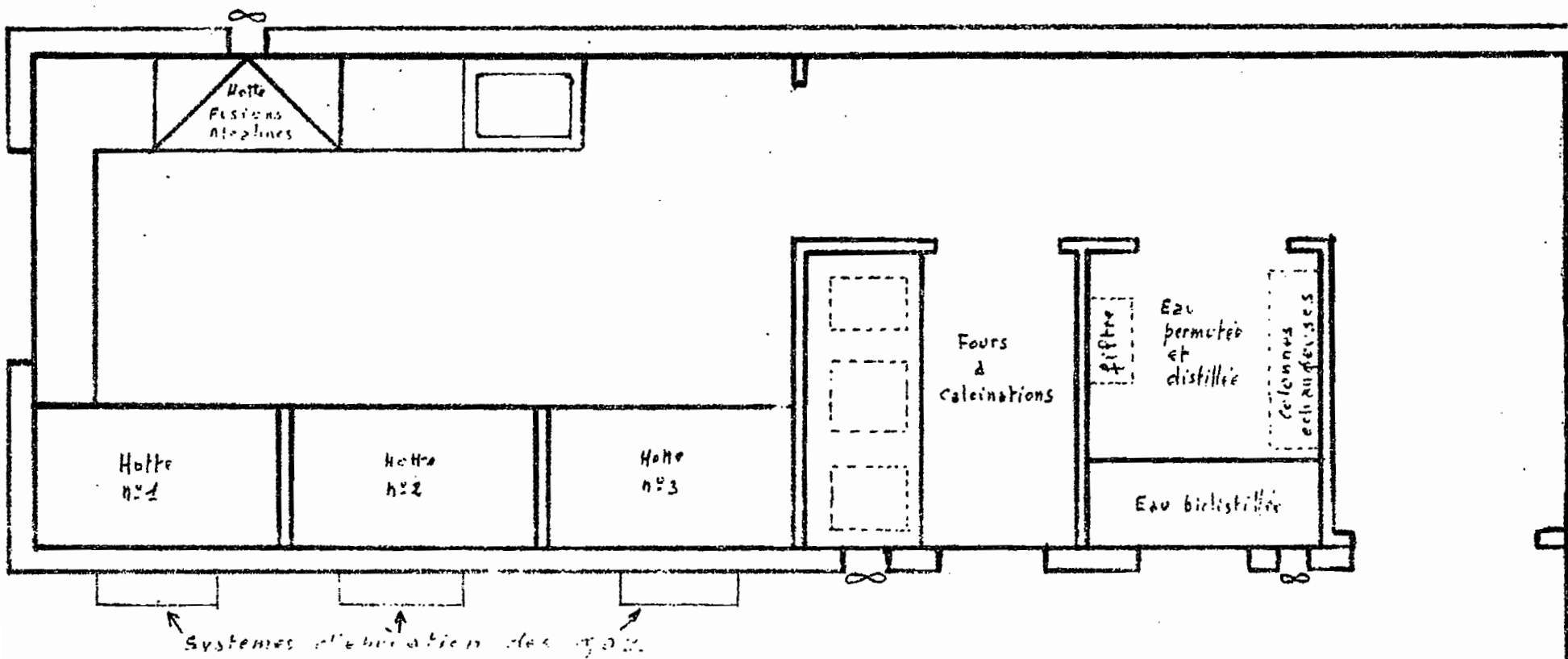
## Ensemble Salle d'attaques, Salle des fours, Salle d'eau permutée

Cet ensemble (plan p.97), est commun aux 3 premières sections du laboratoire. Il comprend :

- une salle d'eau permutée renfermant :
    - un filtre à bougies
    - un gros poste de déminéralisation avec résines séparées et une colonne de finition à résines mélangées.
    - un alambic où l'eau permutée est distillée en présence de permanganate de potassium.
  - une salle des fours comportant :
    - 2 fours à moufle réglés à 1 000°.
    - 1 four à moufle réglé à 500° et ventilé.

Ces 3 fours sont commandés par des horloges - contacteur qui permettent de placer en fin de journée des nacelles et creusets dans des fours froids. Ceux-ci sont mis en route à l'heure fixée ( 16h pour le four à 500°, 22h pour les fours à 1 000°);

À 5h du matin, les contacts sont coupés et la température redescend lentement; À 8h, elle atteint 250 à 300° ce qui permet de retirer commodément les creusets et nacelles.
  - une salle d'attaques  
qui comporte outre une petite hotte destinée aux fusions alcalines, 3 grandes hottes avec système d'épuration de gaz.
- I - Principe (croquis p.101 )
- Les vapeurs acides sont diluées avec l'air frais pris à l'extérieur du bâtiment. Puis elles traversent une colonne d'absorption à contre-courant avec arrosage d'eau.



Salle d'attaques

Les gouttelettes d'eau qui pourraient être entraînées sont piégées dans une chambre à chicanes et un cyclone.

Les vapeurs traversent ensuite un ventilateur qui les rejettent dans l'atmosphère. L'ensemble de l'appareillage est de ce fait en dépression et les fuites éventuelles ne sont pas gênantes.

Les eaux de lavages sont conduites dans une cuve de neutralisation avant d'être dirigées sur un puisard.

## II - La hotte (croquis p.102)

1 - Le plan de travail 166cm x 87cm, ainsi que les 3 parois latérales sont garnies de carreaux antidérapants en grès. Deux conduits en CPV de  $\varnothing$  160 mm aboutissant sur le plan de travail amènent l'air frais de dilution.

2 - Le plafond est incliné de 48° par rapport à l'horizontale, ce qui permet aux gouttelettes de condensation de glisser tout au long au lieu de tomber sur le plan de travail. Il est constitué d'une dalle de béton revêtue de stratifié fibre de verre - résine polyester.

3 - L'aspiration des gaz est réalisée par :

- une aspiration basse de  $\varnothing$  50 mm placée au milieu de la hotte, à 5 cm au-dessus du plan de travail.
- une aspiration haute de  $\varnothing$  200 mm placée au milieu du plafond et à 5 cm de son extrémité supérieure.

4 - La façade (croquis p.103) réalisée en menuiserie et verre, comporte une partie fixe très largement vitrée, et une partie inférieure mobile qui se manipule grâce à un système de contre-poids. Trois glaces coulissantes de 48 cm de large sur 40 cm de haut permettent d'accéder aux appareils de chauffage sans soulever la partie mobile. Le passage des cables électriques a été prévu dans la traverse inférieure de façon à augmenter l'étanchéité de l'ensemble. La menuiserie est recouverte d'une peinture "époxy" qui résiste remarquablement à la corrosion.

5 - Branchements électriques et régulation. Un tableau placé en décrochement de 10 cm sous le rebord de la paillasse comporte 10 prises de courant accompagnées de lampes témoins. Ces prises sont reliées à un tableau, fixé sur un pilier de la salle où sont réunis 10 régulateurs à impulsions (Simmerstats) les commandant.

Les régulateurs ainsi éloignés des vapeurs acides et élévations de température ont une vie beaucoup plus longue que directement placés sur les plaques chauffantes.

6 - Eclairage . L'éclairage, dans la hotte, est assuré par un tube fluorescent de 110 cm fixé au plafond de la pièce, à l'extérieur de la hotte, à 15 cm de la façade vitrée fixe.

### III- L'épuration des vapeurs (croquis p.104)

1 - Colonne d'absorption. Les gaz, provenant de la hotte, sont dirigés sur le bas de la colonne de lavage CPV, de 315  $\varnothing$  mm et garnie d'anneaux raschig en grès ( $\varnothing$  22/35 mm, h = 35 mm) empilés sur une hauteur de 600 mm.

Le lavage est assuré par un pulvérisateur Tiluec, d'un débit de 150 l.h. Il est réglé par une vanne et contrôlé par un manomètre différentiel à mercure (croquis p.105), sur lequel l'écrasement du tube de cuivre supérieur a été réalisé empiriquement pour obtenir une dénivellation de 20 mm de mercure au débit convenable.

Enfin un Pressostat, placé sur l'arrivée d'eau, permet, à l'aide d'un relai, de couper l'alimentation électrique des appareils de chauffage en cas de panne d'eau.

#### 2 - Chambre à chicanes-cyclone

La chambre à chicanes de  $\varnothing$  315 mm sur 400 mm de haut, surmonte la colonne d'absorption. Elle renferme 3 plaques en CPV perforées et couvrant chacune  $\frac{1}{2}$  diamètre ( voir schéma de principe, croquis p.101).

Le cyclone de  $\varnothing$  400 mm reçoit tangentiellement les vapeurs à sa partie supérieure et récupère, sous l'action de la force centrifuge, les dernières gouttelettes d'eau.

#### 3 - Neutralisation des eaux de lavage.

Les eaux provenant du système d'épuration sont amenées à une cuve de neutralisation (croquis p.106). Chaque semaine, on ajoute dans la cuve 1,5 kg de chaux. Les eaux, neutralisées et décantées, sont dirigées sur un puit sec.

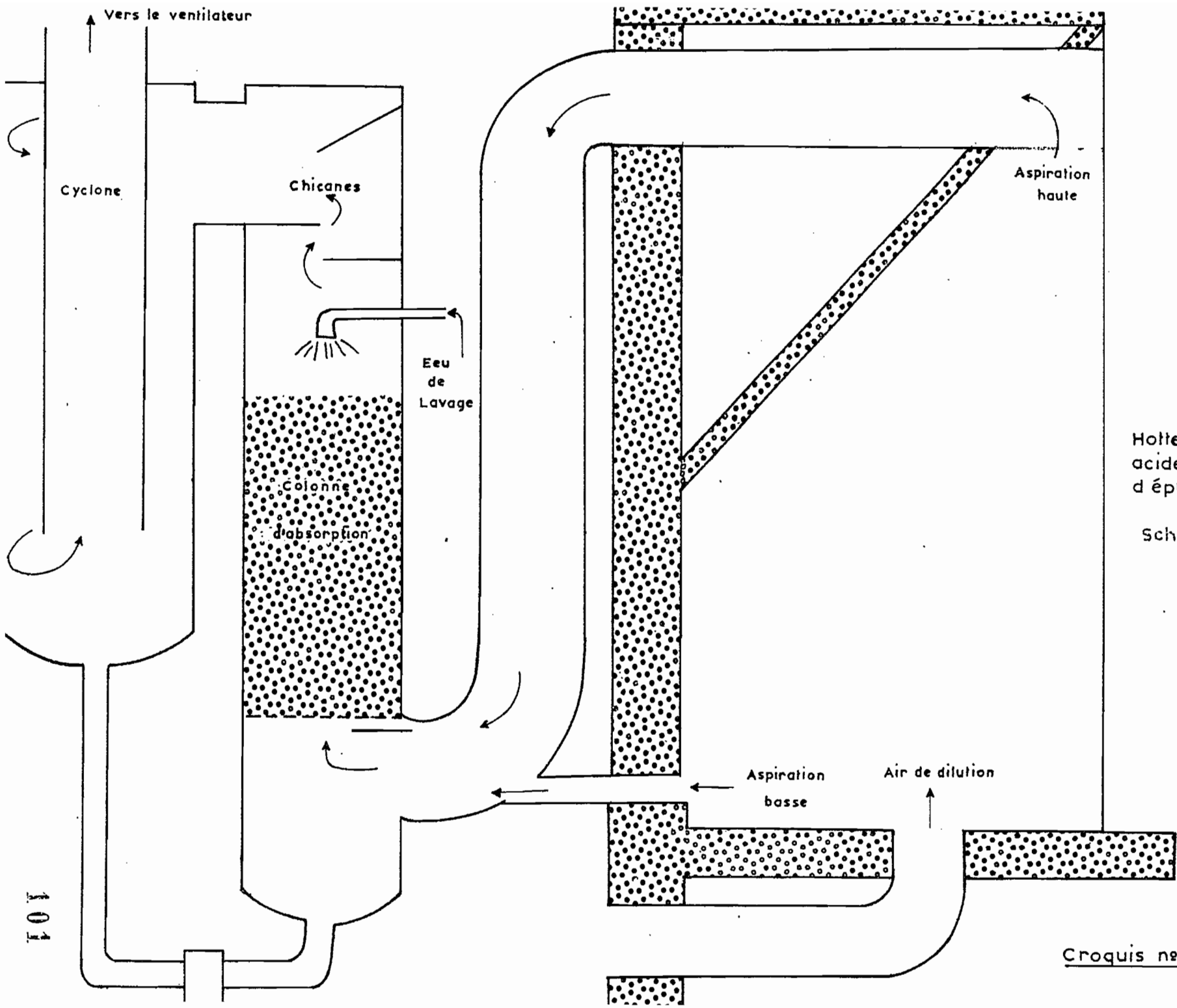
#### 4 - Ventilateur - Cheminée (photo d'ensemble p.107)

Les vapeurs sont conduites par un coude à 90° sur un ventilateur en CPV d'un débit de 2 000 m<sup>3</sup>/h assurant une dépression de 40 mm d'eau et tournant à 1 500 t/m (puissance du moteur 1 CV).

Le ventilateur est fixé à un socle de béton coulé sur le toit de la salle d'attaque. Un abri a été construit autour.

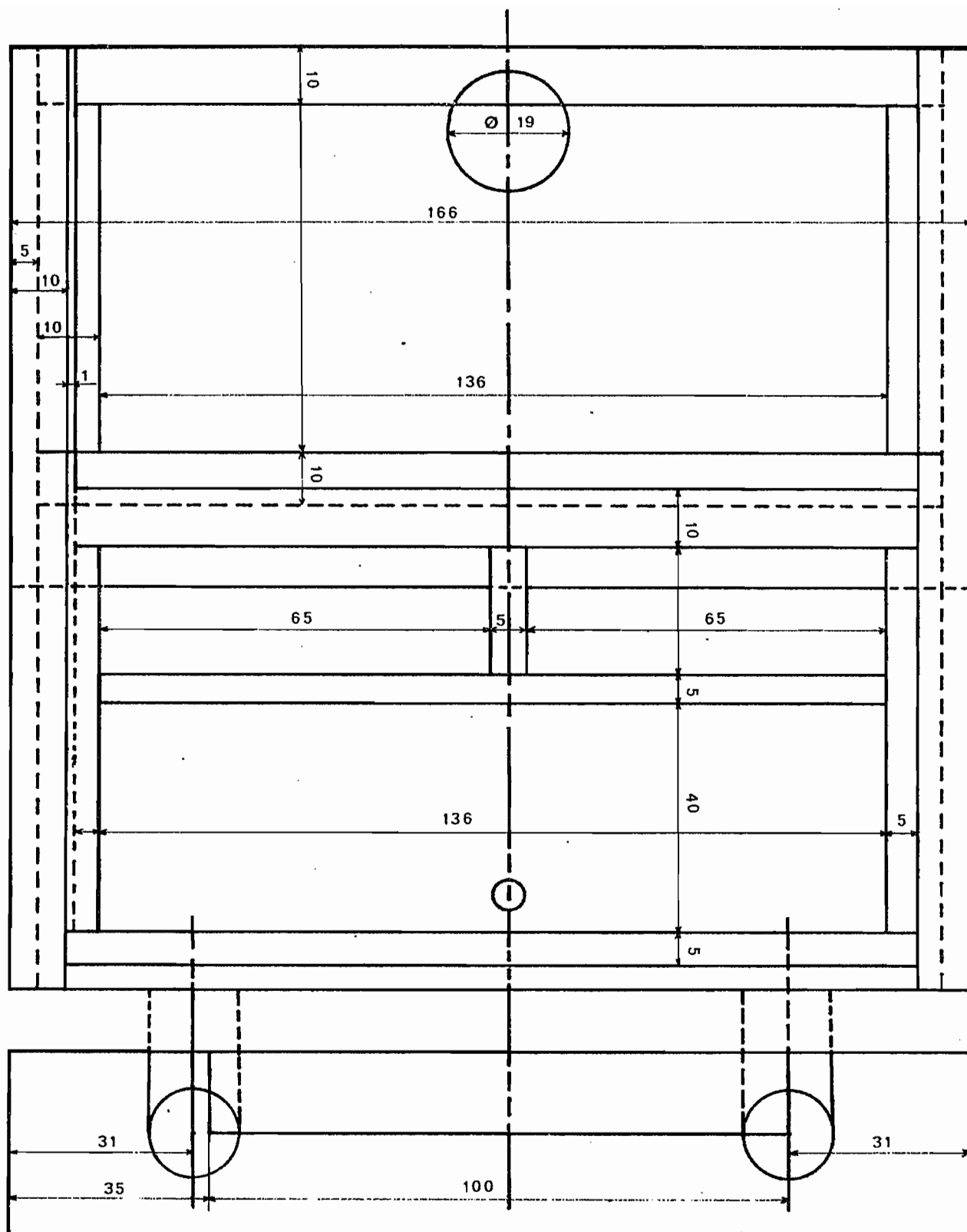
La cheminée, constituée par un tube de CPV de  $\varnothing$  200 mm, a 3 m. de haut. Elle est fixée par 2 colliers sur le toit de l'abri qu'elle déborde de 2 m.

La commande du ventilateur est assurée par un relai dont l'interrupteur est placé sur un tableau, avec lampe témoin à proximité du réglage d'eau de la colonne d'absorption.



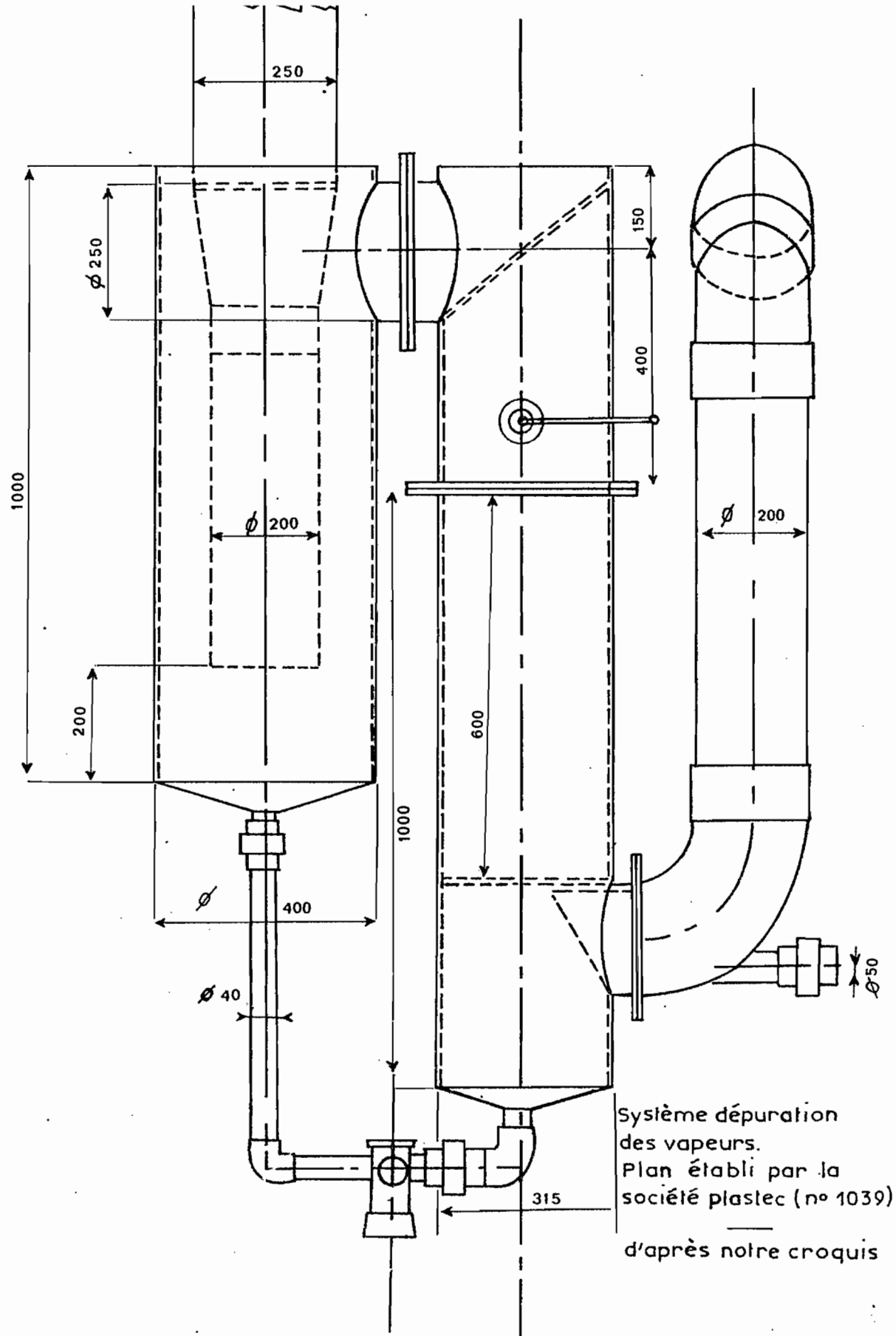
Hotte pour attaqu  
acides, avec sys  
d'épuration de  
Schéma de pri

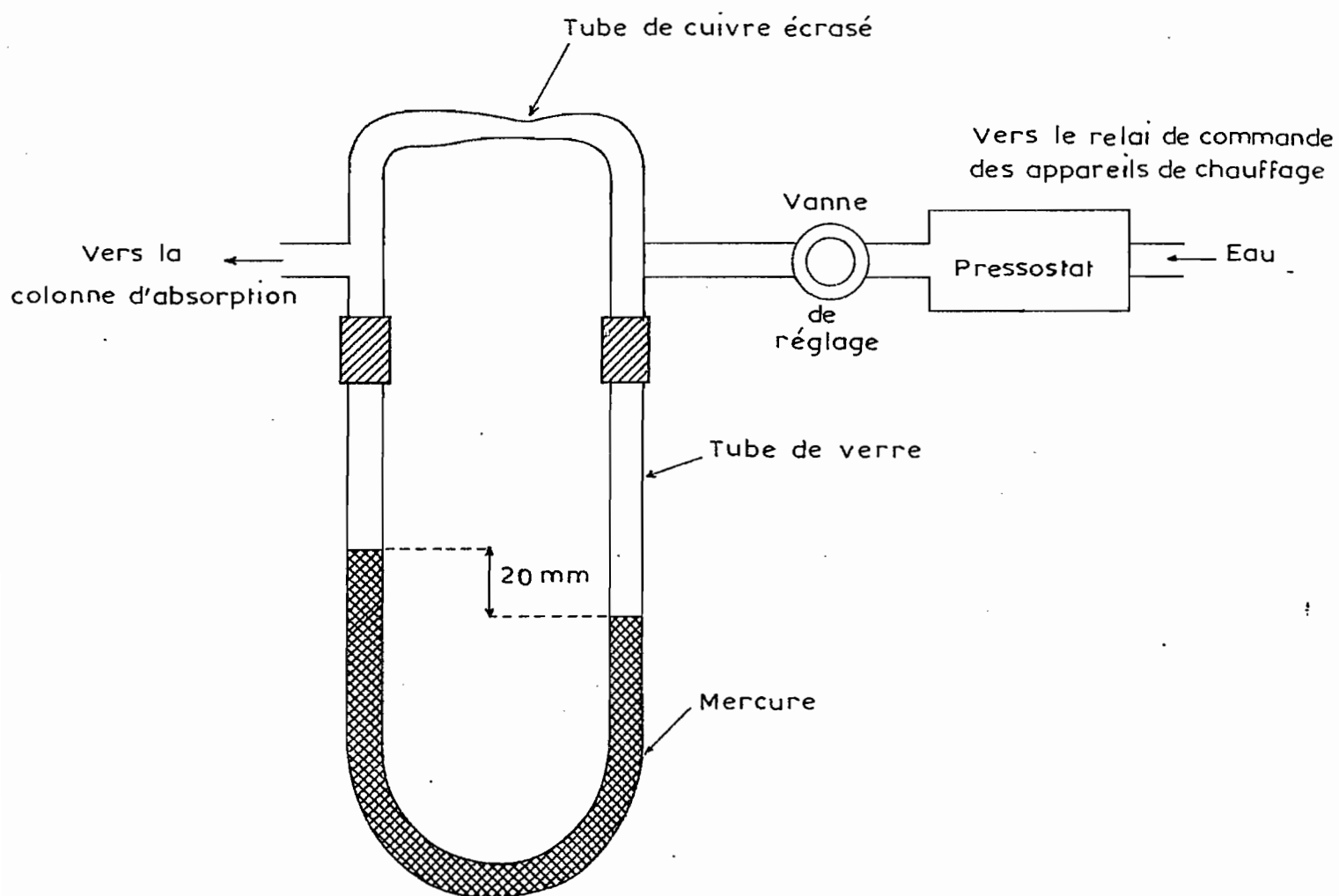




Hotte d'attaque vue de face dimensions en cm

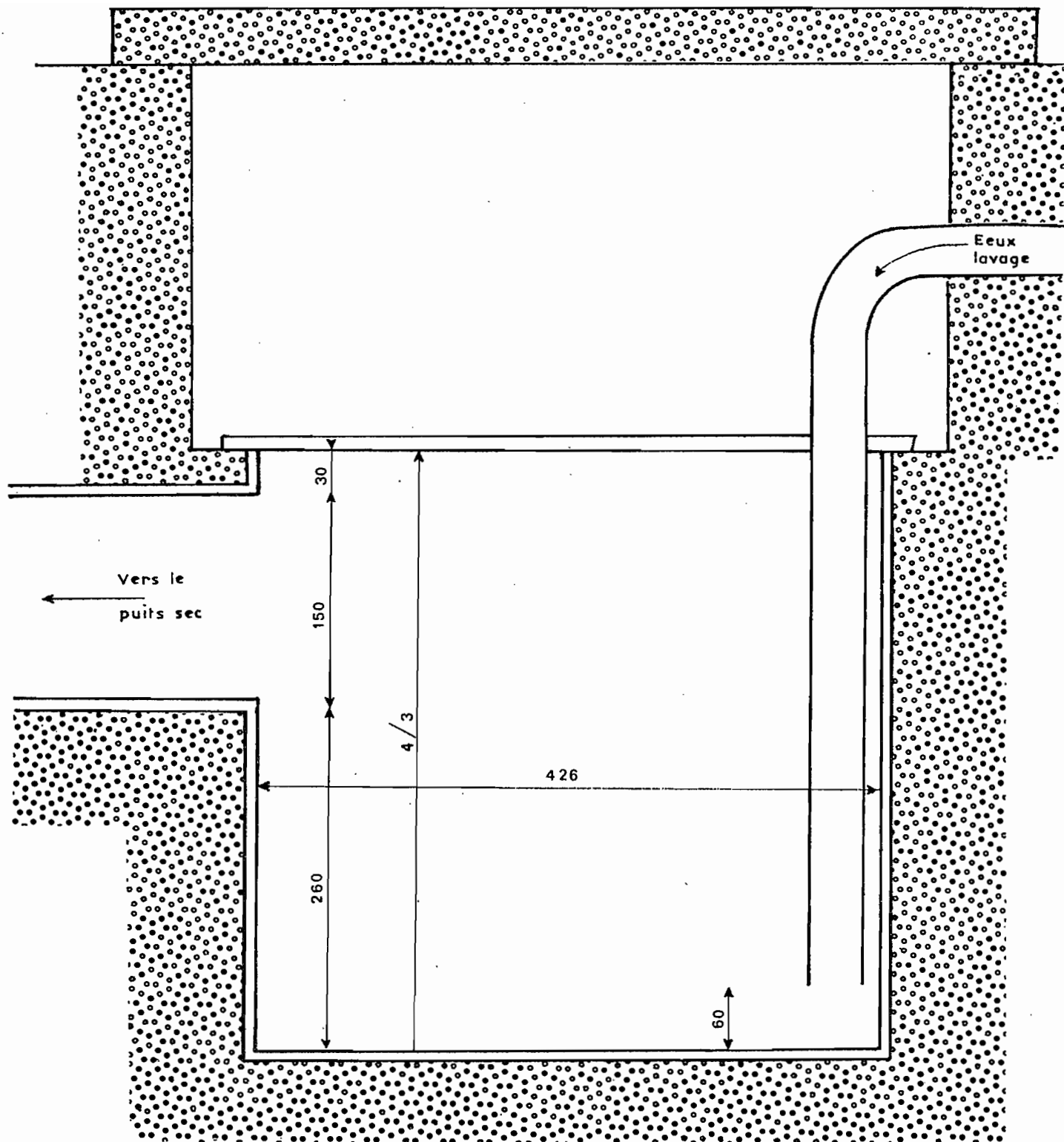






Manometre différentiel pour réglage de l'arrosage  
dans la colonne d'absorption

Croquis n° 5



Cuve de Neutralisation en  
CPV enchassée dans un  
socle de béton –  
(dimensions en mm)

Croquis n° 6



M. GOUZY

**L'ANALYSE MINERALE DES PRODUITS NATURELS  
ROCHES - SOLS - EAUX - VEGETAUX**

---

**ORGANISATION ET METHODES  
POUR UN LABORATOIRE D'ANALYSES DE SERIE**

---

**TOME II  
DETERMINATIONS DE  
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES**

---

**OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER**

---

**CENTRE D'ADIPODOUMÉ - CÔTE D'IVOIRE**

---

**B. P. 20 - ABIDJAN**



**Décembre 1973**

CENTRE D'ADIOPODOUME

L'ANALYSE MINERALE DES PRODUITS NATURELS

ROCHES - SOLS - EAUX - VEGETAUX

---

ORGANISATION ET METHODES

PAR UN LABORATOIRE DE SERIE

---

TOME II

DETERMINATION DES CARACTERES PHYSIQUES

par

M. GOUZY

PLAN GENERAL

---

TOME I

ORGANISATION ET INSTALLATIONS  
PREPARATION DES ECHANTILLONS

TOME II

DETERMINATIONS DE  
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

TOME III

ANALYSES DES SOLS ET ROCHES  
( Eléments courants )

TOME IV

ANALYSES DES EAUX  
ANALYSE DES VEGETAUX  
ELEMENTS TRACES  
SOLUTIONS TITREES

## TABLE DES MATIERES DU TOME II

### Chapitre I

- 1 - Caractéristiques hydriques
  - 2 - Eau en place - Humidité à 105°
  - 4 - Eau de constitution
  - 8 - pF
- 

### Chapitre II

- 15 - Granulométrie
  - 17 - Granulométrie type Pédologie
  - 31 - Argile maximum
  - 39 - Extraction d'argile par attaque Deb
  - 45 - Extraction et deferrisation d'argile sous irradiation U.V.
  - 54 - Séparation de sables
  - 59 - Elimination de Fe et Al des sables
  - 63 - Tamisages
- 

### Chapitre III

- 72 - Structure
  - 73 - Instabilité structurale
  - 82 - % d'agréats
  - 89 - Perméabilité
- 

### Chapitre IV

- 94 - Densité
- 95 - Densité réelle au pycnomètre
- 100 - Densité réelle par poussée
- 104 - Porosité des mottes ou des roches
- 108 - Densité apparente
- 111 - Densité apparente des sols humides
- 112 - Densité des liquides



## Chapitre V

- 114 - Séparation densimétriques
  - 121 - Séparation des fractions non humifiées
  - 124 - Séparation des minéraux lourds
  - 129 - Régénération des solutions denses
- 

## Chapitre VI

- 133 - pH et résistivité des Eaux, Solutions, Extraits de sols
  - 138 - pH des sols
  - 141 - Résistivité des Eaux et Solutions
- 

## Chapitre VII

- 147 - Limites d'Atterberg
  - 149 - Liquidité - Plasticité
  - 153 - Retrait
-

## CHAPITRE I

---

### CARACTERISTIQUES HYDRIQUES

---

- Eau "en place"
- Humidité à 105°
- Eau de constitution
- Humidité aux divers pF

:MODE OPERATOIRE	SOLS
	Eau en place
	Humidité à 105°

### EAU EN PLACE

On désigne sous ce nom (ou  $H^2O - 100^\circ$ ) l'eau perdue par séchage à l'air ambiant d'un échantillon.

Pour cela on pèse la totalité de l'échantillon reçu et opère le séchage à l'air - chaque jour on remue l'échantillon en écrasant les mottes entre les doigts .

Le séchage est terminé lorsque la terre s'effrite bien entre les doigts sans coller ni former des boulettes.

On effectue alors une nouvelle pesée et calcule le % d'eau perdue au séchage.

### HUMIDITE A 105° (ou $H^2O + 100$ )

Cette détermination est effectuée sur la terre fine après séchage à l'air et tamisage à 2 mm -

Une prise d'essai de 5 g est pesée en capsule tarée et séchée 24 heures à 105° -

Une 2ème pesée est effectuée après refroidissement de 1/2 heure en dessiccateur -

Le pourcentage d'eau est calculé, selon les desirs du demandeur -

- soit par rapport au poids d'échantillon séché à l'air -

- soit par rapport au poids d'échantillon séché à 105° -

Lorsque aucune précision ne figure à ce sujet sur le bulletin d'analyses c'est le 1er mode de calcul qui a été effectué -



GENERALITES	S O L S
	Eau de constitution par distillation au tube de PENFIELD

### Principe

Calciner l'échantillon de façon à déplacer l'eau de constitution.

La vapeur d'eau est condensée dans le renflement de la partie avant du tube.

L'extrémité de l'appareil où a été calciné l'échantillon est séparée et le tube scellé à cet endroit.

On pèse la portion du tube renfermant l'eau de condensation, puis sèche à 105° et pèse à nouveau le tube sec.

### Précision

En effectuant les pesées sur une balance assurant le 1/10 de mg, la précision est de 0,02 % d'H<sub>2</sub>O.

### Rendement

Un opérateur peut effectuer 10 déterminations par jour.

Matériel nécessaire pour 1.000 déterminations à cette cadence :

- 1.100 tubes de PENFIELD
- 3 entonnoirs
- 370 charges de butane (petites cartouches pour lampe à souder, camping gaz)

N.B. Cette méthode n'est pas utilisable en présence de quantités importantes de sulfures. SO<sub>2</sub> est fixé par l'eau déplacée et on obtient des chiffres forts.

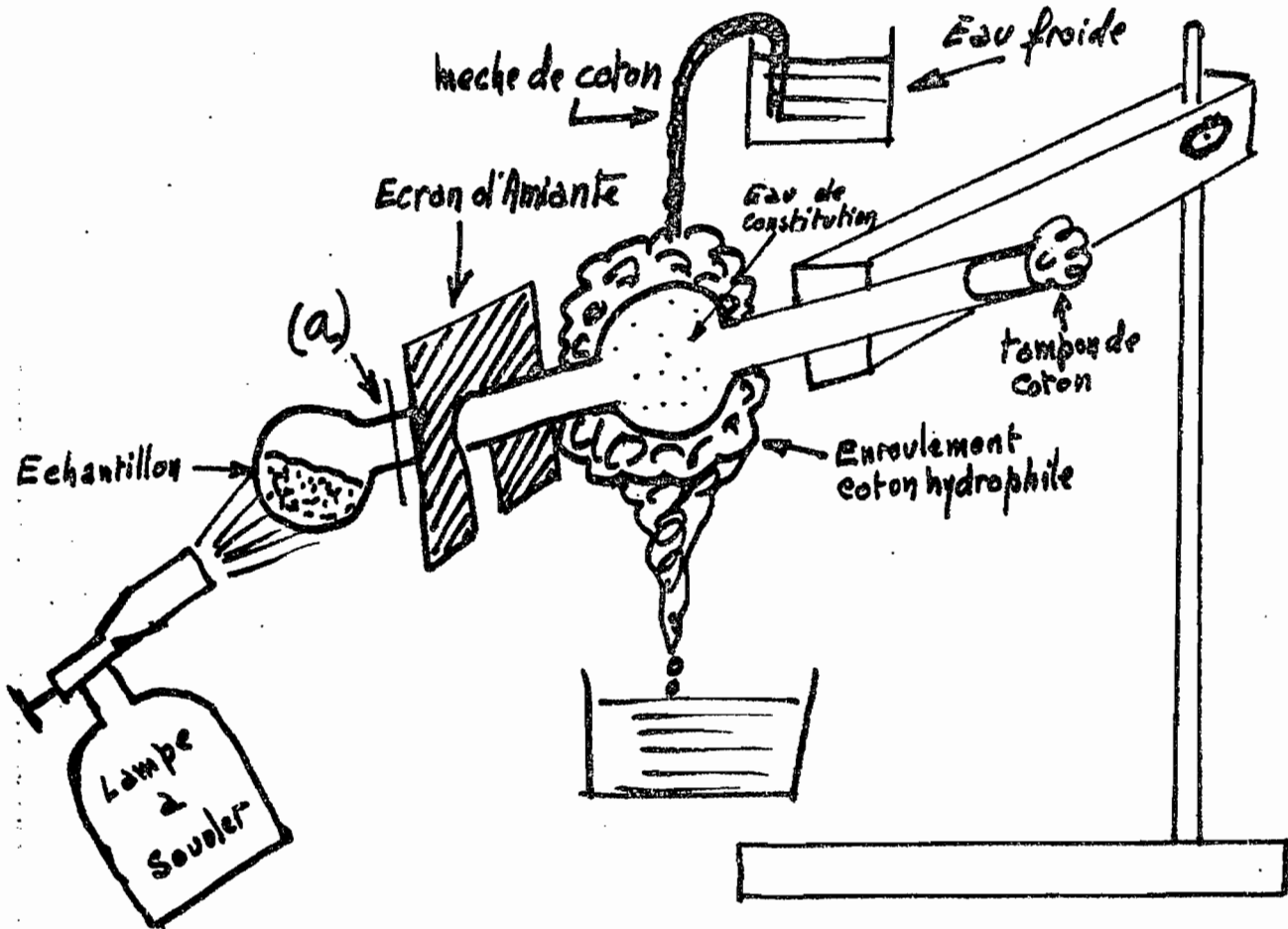
METHODE D'ANALYSE	S O L S
	Eau de constitution par distillation au tube de PENFIELD

- Sécher des tubes de PENFIELD bien propres, ainsi que les entonnoirs. (à 105°)
- Sécher l'échantillon 24 heures à 105°
- Peser un tube de PENFIELD sec et vide.
- Introduire l'entonnoir dans le tube tenu vertical, de façon que son extrémité débouche dans le fond de la boule inférieure.
- Placer de petites portions de sol dans l'entonnoir. Par petites secousses faire descendre l'échantillon dans la boule inférieure. Introduire de cette façon environ 0,5 g d'échantillon. Retirer l'entonnoir en veillant à ne pas déposer de petites quantités d'échantillon sur les parois intérieures du tube.
- Peser le tube + l'échantillon.
- Placer le tube sur le montage ci-dessous légèrement incliné la boule contenant l'échantillon légèrement plus basse que l'extrémité.
- Placer un tampon de coton non serré à l'extrémité libre du tube.
- Chauffer d'abord lentement la boule inférieure, puis plus fortement jusqu'à atteindre le rouge blanc, en fin d'opération (qui dure environ 20 minutes) le verre commence à fondre.
- Déplacer légèrement le bec vers l'écran d'amiante et chauffer très fort le tube.
- Avec des pinces saisir la boule et tirer de façon à fondre et sceller le tube au point (a)
- Eteindre le bec de gaz
- Enlever le tube de son montage
- Défaire l'enroulement de coton
- Oter le tampon de l'extrémité du tube
- Essuyer très soigneusement l'extérieur du tube avec du papier Joseph de façon à enlever toute trace d'eau de refroidissement.
- Peser immédiatement le tube
- Sécher 1 heure à 105°
- Peser le tube sec

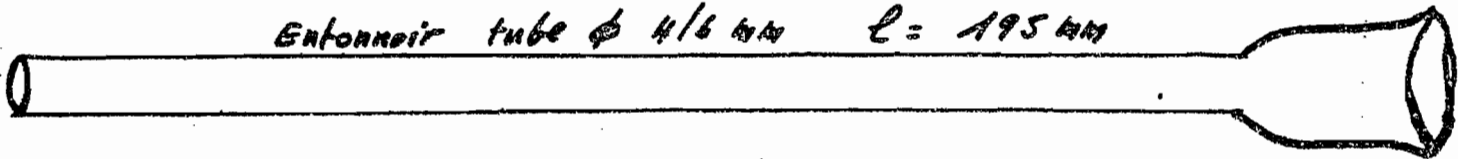
croquis de montage

Sols  
Roches

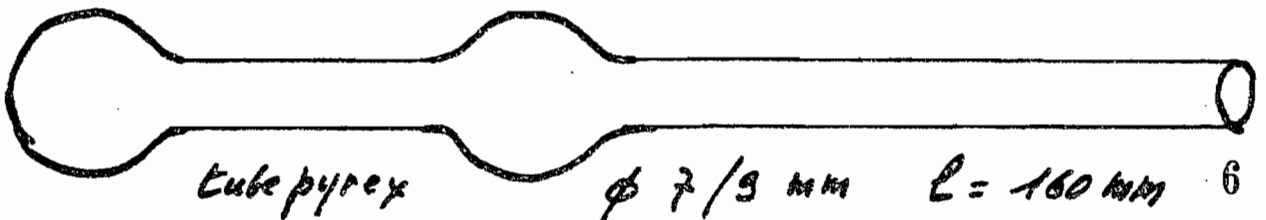
Eau de Constitution  
par distillation au  
tube de Penfield



Entonnoir tube  $\phi$  4/6 mm  $L = 195$  mm



Tube et entonnoir grandeur nature



tube pyrex

$\phi$  7/9 mm

$L = 160$  mm

6





GENERALITES	S O L S
	Point de flétrissement ( pF)

## PRINCIPE

Une éprouvette de sol, saturé d'eau, est soumise à une pression déterminée. L'excès d'eau est éliminé jusqu'à obtenir un équilibre entre la pression appliquée et la force de rétention d'eau du sol examiné. L'échantillon est alors retiré de l'appareil et l'on détermine son humidité à 105°, par rapport au poids de sol séché.

Les différentes valeurs de pF sont exprimées par le logarithme des pressions appliquées ( en grammes ).

Pour les pF inférieurs ou égaux à 3,0, on utilise un récipient type " Marmite à pression ": Les pressions sont mesurées avec un manomètre à mercure.

Pour les pF supérieurs à 3,0, on utilise une presse à membrane; Les pressions sont mesurées avec un manomètre métallique.

Valeurs pF	Pression en g/cm <sup>2</sup>	Hauteur colonne Hg en cm	Valeurs pF	Pression en g/cm <sup>2</sup>	Hauteur colonne Hg en cm
1,6	40	2,9	2,4	251	18,5
1,7	50	3,7	2,5	316	23,2
1,8	63	4,6	2,6	398	29,3
1,9	80	5,9	2,7	501	36,9
2,0	100	7,4	2,8	631	46,4
2,1	126	9,3	2,9	794	58,4
2,2	158	11,6	3,0	1000	73,6
2,3	200	14,7	4,2	16000	manomètre métallique

## PRECISION

0,03 %

REPETABILITE

Dix mesures ont été effectuées sur 4 échantillons témoins avec un écart de un mois entre deux mesures. L'écart type obtenu va de 0,6 à 2,29 pour des teneurs de 6 à 29 %, soit 10 % environ.

RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer chaque jour une série de 30 mesures à  $pF < 3,0$  et une série à  $pF > 3,0$ ; chaque série de détermination portant sur 4 jours, cela fait donc 8 séries de 30 mesures en cours simultanément. Les mesures sont effectuées deux fois sur chaque échantillon à une semaine d'intervalle. On retient la moyenne des deux résultats si leur différence est inférieure à 10 % en valeur relative. Dans le cas contraire, on opère un troisième et si nécessaire un quatrième essai. Cela réduit le rendement réel à 108 résultats par semaine car on doit contrôler environ 10 % des résultats.

APPAREILS UTILISES

Nous utilisons le matériel fabriqué par la société "Soil moisture Equipment 3005 de la Vina Street - Santa Barbara - California (U.S.A.)"

- Marmite à plaque poreuse

- Presse à membrane avec manomètre différentiel (voir schéma page suivante) où, après extraction de la majeure partie de l'eau, une différence de pression de 280 g applique un diaphragme de caoutchouc sur les éprouvettes, réalisant ainsi un contact intime de l'échantillon avec la membrane, sans que la pression initiale ne varie.

PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONSPRODUITS

Air comprimé : 4 bouteilles de  $6\frac{1}{2}m^3$  (150 Kg/cm<sup>2</sup>)

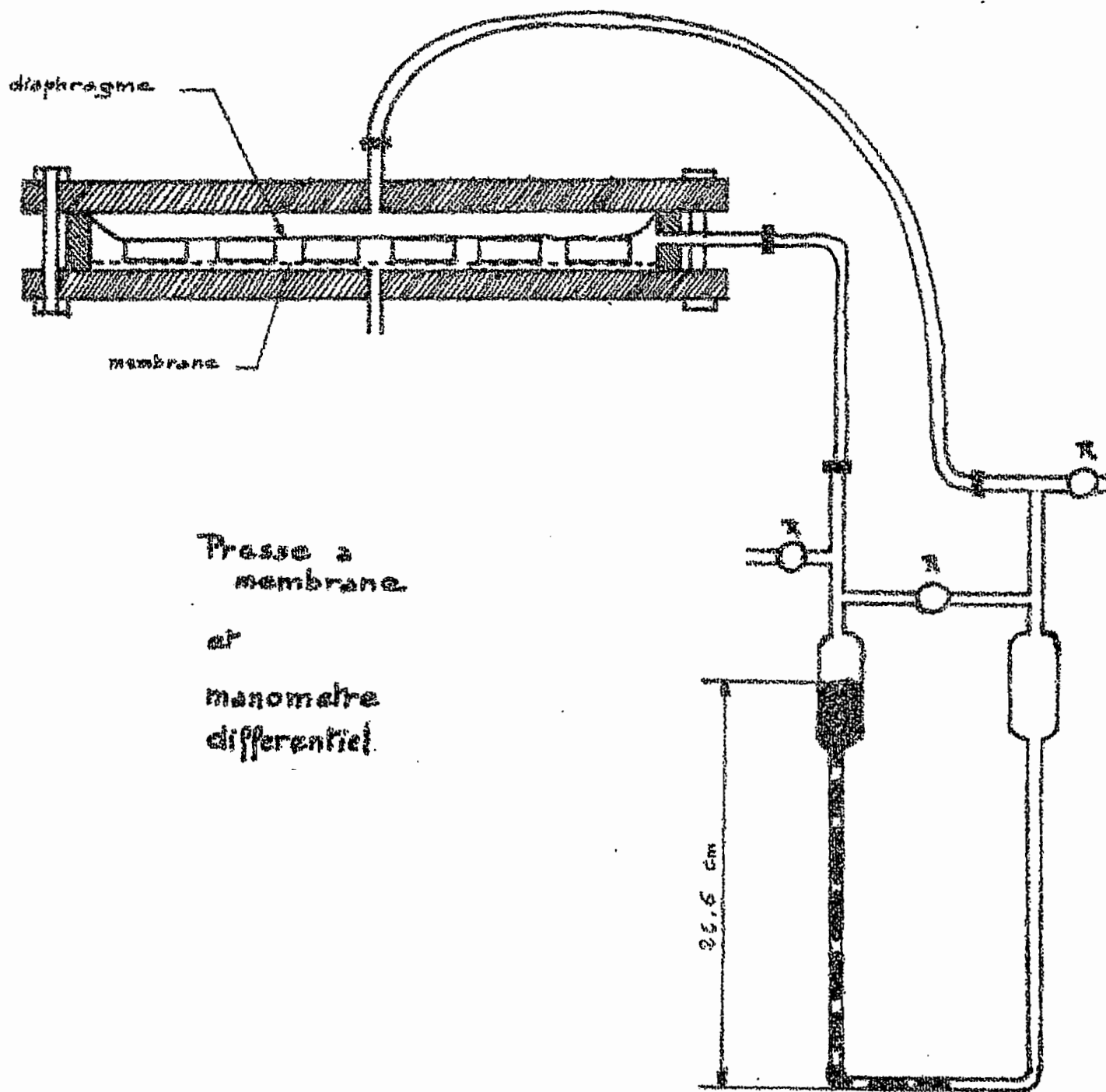
Papier Joseph : 3 mains ( $pF < 3,0$ )

Membrane hémiperméable : 2 m ( $pF > 3,0$ )

N.B. : Comme membrane, nous utilisons du boyau cellulosique "Visking", employé en charcuterie et vendu par "La Bovida", 36, rue Montmartre à PARIS, sous la référence HS 18.

MATERIEL

- 1 plateau de prélèvement
- 200 anneaux matière plastique  $\varnothing$  int. 34 mm, hauteur 10 mm
- 1 plaque de plexiglas de 35 x 35 cm
- 3 plaques de porcelaine poreuse
- 3 bacs de trempage
- 200 boîtes à tare  $\varnothing$  50 mm, forme basse.



MODE OPERATOIRE	SOLS
	pF

Valeurs de pF inférieures ou égales à 3,0 ( utilisation de la marmite)

#### I Préparation des plateaux-

- Une plaque de porcelaine poreuse est placée dans le plateau de plastique rond.
- L'humecter légèrement d'eau permutée, puis la recouvrir d'une feuille de papier joseph que l'on découpe ensuite tout autour.
- Ajouter dans le plateau de l'eau permutée jusqu'à recouvrir la plaque de 1 à 2 mm. environ.
- Laisser tremper une nuit.

#### II Préparation des anneaux -

- Placer les anneaux dans l'ordre de leur numéro en suivant les bords du plateau et formant une spirale. Les numéros des anneaux allant de l'extérieur vers l'intérieur - ajouter de l'eau permutée pour qu'il y en ait environ 3 mm. au fond de chaque anneau

#### III Prélèvement des échantillons -

Le prélèvement est fait sur l'échantillon "pour structure" de la façon suivante:

- Vider tout le sac d'échantillon dans un grand plateau de plastique rectangulaire.
  - Avec les doigts homogénéiser très soigneusement en suivant les longueurs et largeurs du plateau.
  - Prélever ensuite par points, sur toute l'épaisseur de la couche, en suivant les diagonales et médianes jusqu'à remplir un anneau.
- Il faut faire au moins 8 prélèvements pour garnir un anneau.

#### IV Garnissage des anneaux -

Les anneaux étant placés sur la plaque comme il est expliqué en " II ", le sol à essayer est versé lentement dans l'anneau de numéro correspondant en tas conique, au centre. L'échantillon s'imbibe d'eau et s'étale, si nécessaire appuyer très légèrement avec la pièce de bois prévue pour le tassement.

- Ajouter une nouvelle portion de sol et l'étaler. Opérer ainsi à chaque nouvelle addition d'échantillon jusqu'à garnir l'éprouvette légèrement en dessous de son bord. Tasser légèrement pour cela.
- Passer ensuite à l'échantillon suivant.
  - Ajouter de l'eau si nécessaire avant de commencer le garnissage d'un anneau.
  - Quand tous les anneaux sont garnis, ajouter de l'eau perméée ( en la versant entre les anneaux) de façon que ceux-ci trempent à mi hauteur.
  - Laisser reposer ainsi 24 Heures.

#### V Mise sous pression -

- Placer la plaque dans la marmite, brancher le tube d'évacuation et fermer.
- Placer un récipient sous le tube d'évacuation.
- Ouvrir la bouteille d'air comprimé, puis visser lentement la vis du détendeur en suivant la pression sur le manomètre à mercure jusqu'à atteindre la valeur indiquée sur la feuille d'analyse.

ATTENTION : cette mise en pression doit être effectuée de façon très progressive. De plus il est nécessaire, pendant les premières heures, de modifier très fréquemment le réglage du détendeur afin de maintenir une pression constante.

- Maintenir 24 h. sous pression.

#### VI Mesure de l'humidité.

- Pendant que l'appareil est sous pression, peser des boîtes à tare et les conserver dans un dessiccateur - Noter les poids sur la feuille d'analyse.
- Après 24 h. sous pression, fermer la bouteille d'air comprimé, dévisser la vis de réglage du manomètre, puis par petites pressions successives sur la soupape, faire tomber la pression de la marmite jusqu'à ce que le manomètre à mercure soit à 0.
- Ouvrir alors la marmite et enlever la plaque de porcelaine.
- A l'aide d'une spatule large, enlever un anneau et faire passer l'échantillon contenu dans la boîte à tare, préparée la veille. Refermer aussitôt la boîte à tare.
- Quand tous les échantillons ont été placés dans leur boîte respective, les peser toujours fermées et noter le poids sur la feuille d'analyse, dans la colonne " Poids humide".
- Enlever les couvercles et placer chacun sous sa boîte.
- Mettre le tout à l'étuve et laisser 24 h. à 105 °.
- Après séchage, sortir les boîtes à tare de l'étuve, les refermer (avec leur couvercle) et les placer dans un dessiccateur.
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante (1/2 heure).
- Peser les boîtes fermées et noter les poids sur la feuille d'analyse.

Valeurs de pF de 4,2 ( ou supérieures à 3 ).

# I Préparation des plateaux-

- Disposer sur une plaque de plexiglass( placée dans la cuvette de trempage) une membrane de plastique perméable. Recouvrir d'eau et laisser tremper 24 h. comme expliqué au chapitre précédent.

## II Préparation des anneaux

## III Prélèvement

## IV Garnissage des anneaux

Comme décrit au chapitre précédent pour les valeurs de pF / 3.0

## V Mise sous pression -

- Démontez la paroi circulaire de la presse à membrane.
  - Humecter d'eau le plateau métallique.
  - Faire glisser la membrane et les anneaux de la feuille de plexiglass sur le plateau de la presse.
  - Remettre en place la paroi circulaire en veillant à la bonne mise en place des joints.
  - Rabattre le couvercle et mettre en place les tirants et leurs écrous. Visser les écrous, puis les serrer " en étoile " à l'aide de la clef dynamométrique. Serrer d'abord jusqu'à la graduation 15 de la clef, puis de 5 en 5 jusqu'à 30.
  - Réglage de la pression -
    - Manomètre différentiel.
      - Fermer le robinet de gauche
      - Ouvrir le robinet central
      - Ouvrir le robinet de droite
    - Ouvrir la vanne de la bouteille
    - Visser progressivement la vis du détendeur jusqu'à atteindre, sur le mano-basse pression, la valeur indiquée sur la feuille d'analyse (16 Kg pour pF 4,2).
    - Ajuster la pression en agissant sur la vis du détendeur.
    - Lorsque l'eau ne s'écoule plus par l'orifice d'évacuation ( 2 à 3 h.) : Fermer le robinet central du manomètre différentiel. Ouvrir légèrement le robinet de gauche jusqu'à entendre l'air passer dans la cuve de gauche. Fermer le robinet de gauche.
- Laisser 24 h. sous pression.

## VI Mesure de l'humidité -

- Opérer comme décrit au chapitre précédent, paragraphe VI-

1 Série

16.

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'échantillons

0	2.5	2.8	3.0	4.2
---	-----	-----	-----	-----

1. . . . .

/e . . . . .

(Visa)

$\frac{2 \times 100}{67} (p)$

$$\begin{array}{r} c-a+b-c \\ \hline =d=e \end{array}$$

boite +  
Sol Sec  
(c)

**မည်သို့သော**

boite +  
Sol humide  
(b)

Tare  
boite (a)

॥ श्रीगणेशाय नमः ॥

100-443887-100

PLATE 3

60.

## CHAPITRE II

### GRANULOMETRIE

Dans ce chapitre nous décrirons les diverses déterminations afférentes à la taille des constituants du sol :

#### - Granulométrie type "Pédologie"

- argiles	éléments de taille	$< 2 \mu$	
- limons fins		$> 2 \mu$	et $< 20 \mu$
- limons grossiers		$> 20 \mu$	et $< 50 \mu$
- sables fins		$> 50 \mu$	et $< 200 \mu$
- sables grossiers		$> 200 \mu$	et $< 2 \text{ mm}$

Cette classification est celle adoptée par l'Association Internationale de la science du sol. Il existe diverses autres classifications qui sont résumées dans le tableau p. suivante

#### - "Argile maximum"

Détermination du taux d'éléments  $< 2 \mu$ , après destruction des "pseudosables".

#### - "Extraction d'argile"

Extraction d'une quantité importante d'éléments  $< 2 \mu$  en vue d'un examen ou d'une analyse.

#### - "Séparation de sables"

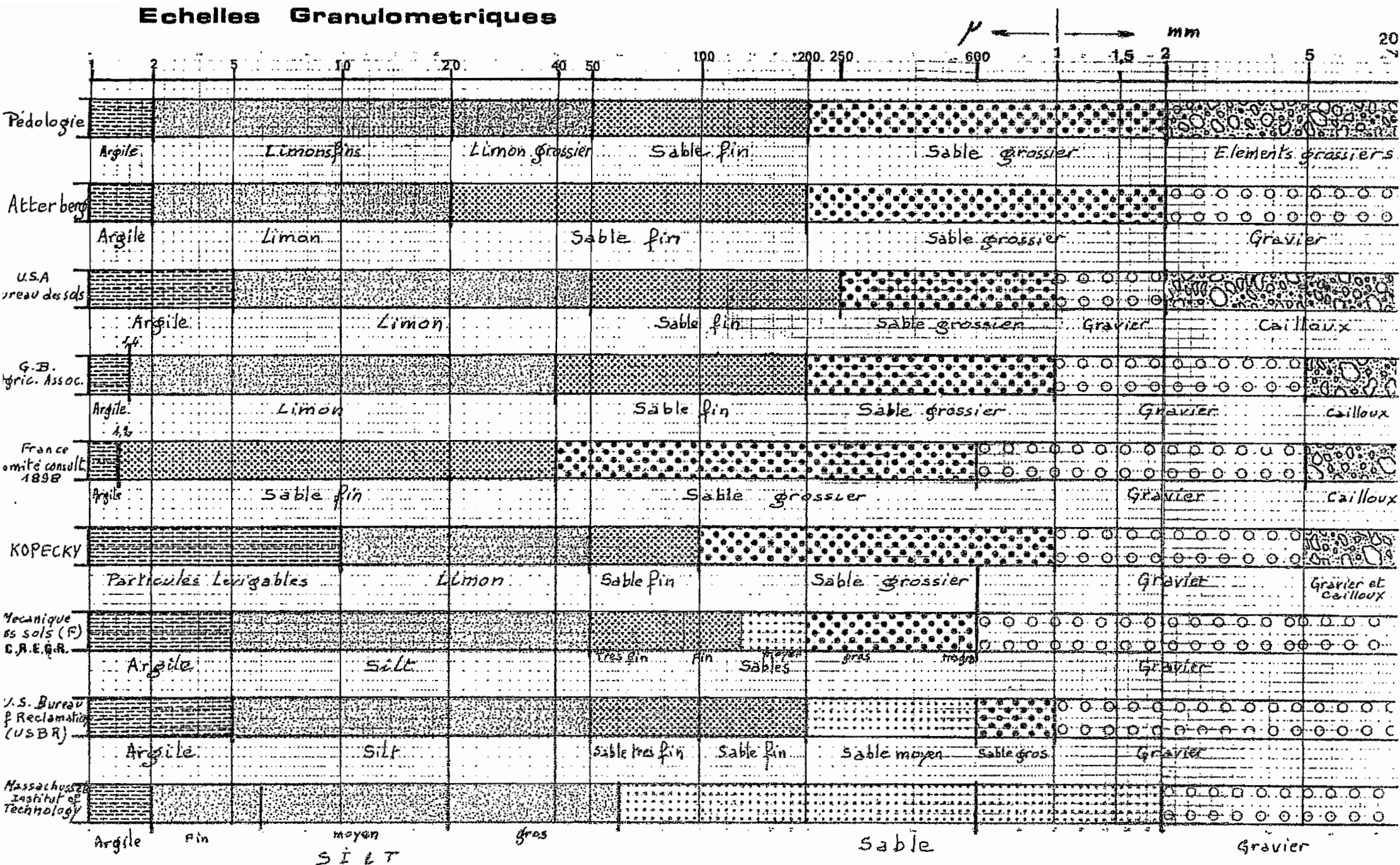
Extraction d'une quantité importante d'éléments  $> 20 \mu$  ou  $> 50 \mu$  en vue d'un examen, d'une analyse, ou d'une décomposition granulométrique par tamisage.

#### - "Tamisages"

Séparation mécanique en diverses fractions d'éléments débarrassés, de leur gangue argileuse et des combinaisons organiques.



# Echelles Granulométriques



GENERALITES	SOLS
	Granulométries

## PRINCIPE

Les matières humiques du sol sont détruites par traitement de l'eau oxygénée.

Les argiles et limons sont alors dispersés par agitation mécanique en présence d'un agent dispersant ( hexamétaphosphate ou pyrophosphate de sodium selon que l'on a affaire à un sol calcaire ou non.)

La solution est ensuite abandonnée au repos afin de permettre la sédimentation des particules qui tombent à une vitesse plus ou moins grande selon leur dimension, leur forme et leur densité.

Ces deux derniers facteurs étant supposés constants, la vitesse de chute a été calculée d'après la formule de Stokes.

Des prélèvements de suspension faits à intervalles de profondeur et de temps déterminés permettent de déterminer les proportions d'argiles (éléments  $\leq 2/\mu$ ), et de limons (éléments :  $\leq 20/\mu$ ) - ce sont les dimensions d'éléments couramment demandés.

Toutefois nous avons été amenés à déterminer parfois les fractions  $\leq 5/\mu$  et  $\leq 10/\mu$ . Nous avons dans ce but calculé des temps de chute dont on trouvera les tableaux ci-après.

Les éléments de dimensions plus importantes sont ensuite séparés par tamisage aux mailles de  $50/\mu$  et  $200/\mu$ . On obtient ainsi

les : Limons grossiers de  $20/\mu$  à  $50/\mu$   
Sables fins de  $50/\mu$  à  $200/\mu$   
Sables grossiers de  $200/\mu$  à  $2000/\mu$

Lorsque le demandeur le désire, ces trois fractions sont récupérées après la pesée et conservées séparément (on utilise pour cela des flacons d'antibiotiques de récupération ).

## PRECISION

Les proportions des diverses fractions granulométriques sont exprimées en % du sol séché à l'air .

En ajoutant à leur total le % d'humidité à 105° et la teneur en matières organiques ( et éventuellement en calcaire) on doit obtenir un total de 100%  $\pm$  2% toute fois, dans le cas de sols fortement chargés en matières végétales carbonisées, on n'arrive pas à détruire le charbon de bois par traitement à l'eau oxygénée, et les totaux obtenus peuvent alors dépasser 102%. Il serait alors nécessaire de doser le carbone organique dans les diverses fractions de sables.

Les pesées des prélèvements d'argiles et de limons sont effectuées à la balance sensible au 1/10 de mg, ce qui dans nos conditions habituelles permet une appréciation de  $\pm$  0,13%.

Les pesées des éléments plus gros que 20 $\mu$  sont effectuées à la balance sensible à 0,5 mg; ou la prise d'essai était plus importante la précision est de  $\pm$  0,03 %.

#### REPETABILITE

Un échantillon sableux et organique, assez représentatif des sols de la région d'Abidjan, a été analysé 5 fois ( à un mois d'intervalle entre chaque opération ) :

	!Teneur moyenne	! Ecart type
Argile	10,65 %	0,50
Limons fins	2,20 %	0,61
Limons grossiers	1,05 %	0,16
Sables fins	16,15 %	1,14
Sables grossiers	65,55 %	1,31
<hr/>		
Total	95,60	
Humidité	1,35	
Matières Organiques	3,80	
<hr/>		
	100,70	

#### RENDEMENT

Un manipulateur peut effectuer les déterminations de 27 échantillons par semaine (4 séries de 20 en 3 semaines, plusieurs séries étant en route simultanément).

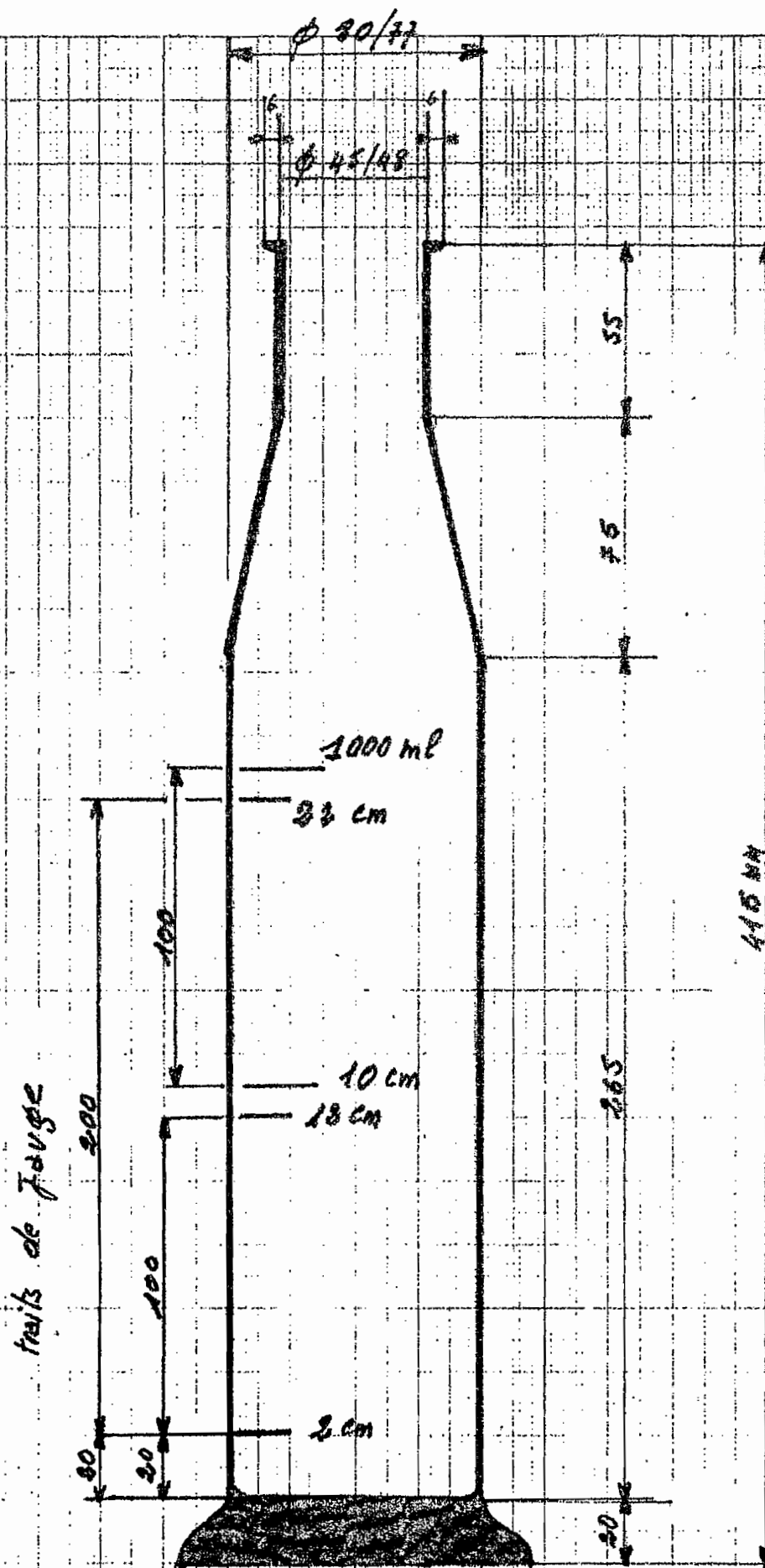
PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 ANALYSES (5000 fractions granulométriques)

## Produits :

Eau oxygénée technique, 110 Vol. ....	30 Kg
Ammoniaque .....	0,5 Kg
Pyrophosphate de Sodium .....	1,5 Kg
Hexamétaphosphate de Sodium .....	1,5 Kg

Matériel :

Béchers de 600 cc .....	44
Verres de montre Ø 100 mm .....	44
Allonges à sédimentation .....	45
Bouchons caoutchouc n° 45 .....	45
Capsules porcelaine à fond plat, à bec Ø 80 mm .....	62
Capsules verre à fond plat à bec ... Ø 50 mm .....	88
Flacons pour conservation des sables	3000
Eprouvette de 10 cc .....	4
Pipette Robinson de 20 cc .....	1
Pipette jaugée 1 trait de 25 cc .....,.....	1
Tamis Ø 10 cm toile inox 0,05 mm (AFNOR module 24 ) .....	3
Tamis Ø 10 cm toile inox 0,20 mm (AFNOR module 18) .....	2
Couvercle Ø 10 cm .....	2
Fond de colonne Ø 10 cm .....	2



- Allonge à  
Sédimentation

ORSTOM - Adipodoum

(Toutes dimensions en  
mm.)

N.B. (Traits de Jauge  
indiqués en cm) - 2.0

METHODE D'ANALYSE	S O.L S
	<u>Granulométrie</u>

Temps de chute pour 10 cm  
particules de 5<sup>u</sup>

Température	Temps de chute		
	h.	min.	sec.
20	1	16	48
21	1	14	53
22	1	13	07
23	1	11	22
24	1	09	45
25	1	08	10
26	1	06	33
27	1	05	07
28	1	03	17
29	1	02	14
30	1	00	57

METHODE D'ANALYSE	S O L S
	<u>Granulométrie</u>

Temps de chute pour 20 cm  
particules de  $10^{\mu}$

Température	Temps de chute		
	h.	min.	sec.
20	0	19	12
21	0	18	43
22	0	18	13
23	0	17	50
24	0	17	26
25	0	17	02
26	0	16	38
27	0	16	16
28	0	15	55
29	0	15	33
30	0	15	14

Mode opératoire	!	SOLS	!
	!		!
	!		!
	!	GRANULOMETRIE	!
	!		!

## I - Prise d'essai

passer la totalité de l'échantillon de " Terre fine " au partiteur jusqu'à séparer une portion de 30 à 40g environ.

Ce prélèvement est étalé dans un plateau de plastique, soigneusement mélangé, et on prélève par points, sur toute l'épaisseur de la couche, en suivant les diagonales et médianes, une prise d'essai de 20g qui est placée dans un becher de 600cc forme basse.

## II- Destruction des matières organiques

a) attaque à froid - Mouiller l'échantillon avec 20 cc d'eau permutée versée le long des parois - ajouter ensuite, en agitant le becher, 10 cc d'eau oxygénée à 110 vol. - couvrir d'un verre de montre et laisser sur la pailasse durant 3H environ - si les mousses sont trop abondantes et menacent de déborder les ~~tomber~~ d'un jet de pissette d'eau permutée versée le long des parois - lorsque les mousses ont presque disparues ajouter encore 10 cc d'eau oxygénée - si des mousses importantes se forment encore laisser 1 ou 2h puis ajouter à nouveau de l'eau oxygénée.

### b) attaque à chaud

Lorsqu'il ne se forme plus de mousses importantes porter les bechers sur un bain sable réglé à 80° environ - ajouter si nécessaire de l'eau oxygénée jusqu'à destruction complète des matières organiques.

### c) destruction de l'excès d'eau oxygénée

lorsque toute la matière organique est détruite (on ne voit plus de débris végétaux et il ne se forme plus de mousses consistantes) enlever le verre de montre après l'avoir rincé



d'un jet de pissette ainsi que les parois du becher - Augmenter le chauffage jusqu'à ébullition - après 15 mn d'ébullition ajouter 10 gouttes d'ammoniaque concentré et maintenir à douce ébullition jusqu'à totale disparition de l'odeur d'ammoniaque.

### III - Dispersion

- d'un jet de pissette et à l'aide d'un gros entonnoir de plastique, passer le contenu des bechers dans des allonges à sédimentation - ajouter une allonge de plus pour le blanc - ajouter de l'eau permutée jusqu'au trait de jauge " 100 mm " .
- ajouter alors avec une pibette 25 cc de dispersant dans chacune des allonges (ycompris le blanc).

Utiliser comme dispersant :

- La solution de pyrophosphate de sodium à 40 g/l pour les sols non calcaires (généralité des cas) .
- La solution d'hexamétaphosphate de sodium à 52 g/l pour les sols calcaires.

La mention " Calcaires " ou "non calcaires " est portée dans l'angle supérieur gauche de la feuille de groupage :

- fixer les 10 premières allonges sur l'agitateur rotatif et agiter : 2h pour les sols non calcaires

1h30 pour les sols calcaires

après ce temps, monter la 2° serie de 10 allonges et agiter de la même façon - la 21° allonge renferment le blanc n'est pas montée sur l'agitateur, (on complète le volume à 1000 cc et agite vigoureusement à la main pour bien homogénéiser)

- l'agitation terminée déboucher les allonges en prenant garde au sable qui pourrait être déposé sur le bouchon et le goulot, laver d'un jet de pissette - compléter le volume à 1000 cc avec de l'eau permutée - boucher, agiter à la main pour homogénéiser et aligner les allonges sur le banc de prélèvement en les plaçant exactement sur les places repérées.

- préparer deux series de capsules de verre Ø 50 mm, sechées à l'étuve plus une capsule pour le blanc .

sechées à 105°  
- tarer , le jour de la dispersion une première serie de capsules (poids et numéros étant inscrits dans les cases de la feuille d'analyse dans le 2° cadre " Limon " ) la capsule du blanc est inscrite

en haut de la première feuille d'analyse sur la ligne "Dispersant  
ces capsules conservées dans un dessiccateur jusqu'au lendemain.

#### IV Prélèvement d'argile + limon

- cette opération est faite le lendemain matin du jour de la dispersion  
si un temps plus long s'était écoulé, consulter le chef de laboratoire
- vérifier que le repère fixé sur la tige de la pipette Robinson est  
bien exactement à 10 cm de la pointe.
- devant chaque allonge placer la capsule de verre tarée correspondante
- relever la température des solutions et chercher dans le tableau  
" Argile + Limon " le temps de chute correspondant à la température  
noter ces deux renseignements dans la colonne "Argile + Limon - Prélè-  
vement "
- préparer les deux chronomètres sur leur support
- mettre l'aiguille de la minuterie sur " 0 " inscrire dans la colon-  
ne " Temps 0 " l'heure qu'il est à ce moment là . Agiter la première  
allonge par 6 mouvements de retournement - la poser sur la table de  
prélèvement exactement à l'endroit repéré, en enlevant le bouchon,  
et en déclanchant à l'instant <sup>ou</sup> on la pose, le 1<sup>o</sup> chronom-  
tre -A partir  
de ce moment suivre strictement les indications du tableau " Argile +  
Limon" et opérer très rapidement .
- lorsque l'aiguille de la minuterie est sur " 3 " agiter de la  
même façon la 2<sup>o</sup> allonge et déclancher le 2<sup>o</sup> chronomètre
- lorsque l'aiguille sur " 4 " amener la pipette au dessus de la 1<sup>o</sup>  
allonge, le robinet étant fermé, plonger lentement la tige de la pip.  
pipette dans la suspension jusqu'à ce que le repère ~~affleure~~ <sup>affleure</sup> la surface  
du liquide .
- le 1<sup>o</sup> chronomètre doit à ce moment là être à quelques secondes  
du temps de chute - lorsque ce temps est atteint ouvrir le robinet  
de la pipette et aspirer pour la remplir entièrement, relever la pi-  
pette en tournant le robinet de façon à écouler le trop plein dans  
le flacon de plastique - ensuite écouler le prélèvement dans la cap-  
sule de verre.
- lorsque l'aiguille est sur " 6 " agiter la 3<sup>o</sup> allonge et declan-  
cher le 1<sup>o</sup> chronomètre.

- lorsque l'aiguille est sur " 7 " se préparer au prélèvement de la 2° allonge. etc....

- N.B - il se pourrait que, par suite d'une fausse manoeuvre on manque le moment d'un prélèvement - ne pas essayer de rattraper - placer l'allonge en question à la suite de la dernière, on la prélèvera après avoir terminé la série - Attention dans ce cas il faudra aussi la prélever en dernier lieu, le soir, lors du prélèvement d'argile -
- l'allonge du blanc est prélevée à la fin de l'opération -
  - les capsules sont alors placées dans l'étuve à 105° où elles resteront jusqu'au lendemain -
  - les bouchons sont posés sur les cols des allonges, sans les enfoncer

#### V - Prélèvement d'Argile

- lorsque les capsules d'argile + limon sont mises à l'étuve on sort la 2° série de capsules et la laisse refroidir en dessiccateur pendant 1/2 heure . On tare ensuite ces capsules en notant les n°<sup>s</sup> et poids sur les lignes prévues du cadre " Argile " de la feuille d'analyse -
- 6h après le temps " 0 " on aligne les capsules devant les allonges correspondantes - on prend la température des suspensions
- si la moyenne de cette température avec celle observée lors du prélèvement d'argile + limon est supérieure à 25° on fait une 2° mesure au temps 0 + 6h 40 - si la moyenne obtenue est égale ou inférieure à 25° - on fait une 2° mesure au temps 0 + 7h
- on calcule la moyenne de cette 2° température et de celle du matin
- on relève dans le tableau " Argile " le temps de chute correspondant
- on note ces observations dans la colonne " Argile " Temps de chute
- on reporte l'heure au temps " 0 " au dessus de ce temps de chute et fait l'addition -
- on règle le 0 de la minuterie de façon telle que 4mn 30 correspondent à l'heure obtenue par l'addition ci-dessus -
- on ne touche pas aux allonges
- lorsque l'aiguille de la minuterie est sur " 4 " amener la pipette au dessus de la 1° allonge, le robinet étant fermé, plonger lentement la pipette dans la suspension jusqu'à ce que le repère affleure la surface du liquide -

- lorsque l'aiguille de la minuterie est sur " 4.30 "

ouvrir le robinet de la pipette et aspirer pour prélever de la même façon que décrite pour "l'argile + limon "

- suivre strictement les indications du tableau de prélèvement

- on ne prélève pas une 2° fois le blanc -

- après prélèvement les capsules sont placées dans l'étuve à 105° où elles resteront jusqu'au lendemain.

vi

## VI - Lavage des sables

Cette opération est faite le lendemain matin du jour où ont eu lieu les prélèvements à la pipette Robinson. Si un <sup>long</sup> temps plus s'était écoulé il serait nécessaire, avant le lavage des sables, d'opérer une agitation de 1/2h à l'agitateur rotatif

On trace sur les allonges un trait à 2cm du fond (soit à 8cm en dessous du trait gravé de 100mm).

Aligner les allonges sur la paillasse, à proximité d'un evier où est branché une trompe à vide. *et un autre à 80 mm.*

Agiter les allonges par 6 retournements à la main - les poser sur la table et attendre 15 minutes.

- Au bout de ce temps siphonner la suspension à l'aide d'un tube à l'extrémité coudée (de façon à aspirer du haut vers le bas) branché sur la trompe à vide - Siphonner jusqu'à ce que le liquide atteigne le niveau 2cm - ajouter dans chaque allonge de l'eau permutée jusqu'au trait de 100 mm, puis ajouter, avec une pipette 5cc de dispersant

- noter la température des solutions et relever sur le tableau " argile + limon " de la feuille de groupage, le temps de chute correspondant

- mettre la minuterie sur le temps 0 - et en opérant comme pour le prélèvement d'argile + limon, aux temps indiqués par le tableau :

- agiter par 6 retournements - déclencher le chronomètre - et mais au lieu de pipeter, après le temps de chute écoulé, siphonner la suspension jusqu'au trait marqué à 2 cm du fond -

- recommencer une 2° fois la suite des opérations avec de l'eau permutée jusqu'à 100 mm et 5 cc de dispersant puis une 3° fois, et si nécessaire une 4°, avec de l'eau permutée seule, sans dispersant - la dernière fois la solution siphonnée doit être parfaitement claire -

- préparer alors des capsules de porcelaine de <sup>80 mm</sup> Ø tarées et sur la balance au mg et numérotées (ces indications étant inscrites dans la dernière case de la feuille d'analyse " Sables Totaux " " Tare ")

transférer avec précautions les sables restant au fond des allonges dans les capsules correspondantes (opérer au dessus d'une capsule la plus grande pour pouvoir récupérer les sables en cas de débordement)  
- decanter soigneusement l'eau en excès et placer dans l'étuve à 100°C  
- le même jour on retire les capsules des prélèvements de la veille les laisse refroidir 1/2 h en dessiccateur et les pèse sur la balance au 1/10 de mg. Les poids inscrits sur les lignes "C+A+L+D+" pour l'argile + limon et "C+A+D+" pour l'argile.

## VII - Tamisage des sables

Sortir les sables de l'étuve, laisser refroidir 1/2 h en dessiccateur et les peser -> inscrire le poids capsule + sable <sup>sur</sup> la ligne "Poids du cadre" sables totaux " -

Passer alors la totalité des sables sur un empilage constitué  
- d'un fond de colonne Ø 10 cm  
- d'un tamis 0,05 mm ( AFNOR module 24)  
- d'un tamis 0,20 mm ( AFNOR module 18)  
- recouvrir d'un couvercle et placer sur la machine à tamiser. Régler le bouton de droite "intensité" sur 5 et la minuterie sur 10 :

Pendant le tamisage peser les sables de l'échantillon suivant et en garnir le 2<sup>e</sup> jeu de tamis.

Après 10 minutes de tamisage changer le jeu de tamis sur la tamiseuse et peser chaque fraction séparée dans la 1<sup>ère</sup> opération.

- Les sables grossiers se trouvent sur le tamis supérieur, les passer dans une main préalablement tarée (tare du cadre "sables grossiers) et les peser, inscrire le résultat sur la ligne "Poids" correspondante,

- Les sables fins se trouvent sur le 2<sup>e</sup> tamis les peser de la même façon.

- Les limons grossiers se trouvent dans le boîtier de fond de colonne. Les peser de la même façon si la colonne "Observation" de la feuille de groupage est portée "Conserver les sables", les passer, ensemble ou séparément comme indiqué, dans de petits flacons de verre portant une étiquette intérieure et une étiquette extérieure sur lesquelles sont portées le N° Labo complet ( lettre de référence, année et n°).



[illegible]

GENERALITES	S O L S
	<u>Argile maximum</u> après destruction des pseudo-sables

## PRINCIPE

Les pseudo-sables sont détruits par un traitement à l'eau oxygénée, puis par des traitements successifs au dithionite de Sodium en milieu tamponné et à l'acide chlorhydrique N/20. L'échantillon est ensuite dispersé et les éléments  $< 2 \mu$  et  $< 20 \mu$  déterminés par la méthode habituelle, à la pipette Robinson.

## PRECISION

:  
: Semblables aux indications données au chapitre  
: " Granulométrie "

## REPETABILITE

## RENDEMENT

En raison du faible volume des tubes de centrifugeuse, nous devons dédoubler les prises d'essai; de ce fait l'opération de destruction des pseudo-sables est très longue et une série de 20 échantillons occupe un opérateur durant deux semaines.

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS

### PRODUITS

Eau oxygénée 110 vol.	.....	14	l
Hydrosulfite de Sodium	.....	7	Kg
Acétate de Sodium	.....	28	Kg
Tartrate de Sodium	.....	4	Kg
Acide chlorhydrique	.....	1	l
Pyrophosphate de Sodium	.....	2½	Kg

### MATERIEL

Béchers de 150 cc forme haute	.....	42
Verres de montre Ø 65 mm	.....	42
Tubes centrifugeuse, en plastique à collerette, Ø inter. 41 mm, l=110 mm	..	20
Béchers de 800 cc	.....	115
Verres de montre Ø 115 mm	.....	10
Eprouvette de 20 cc	.....	1
Eprouvette de 50 cc	.....	1
Pipette de 50	.....	1
Pipette Robinson de 20 cc	.....	1
Allonges de sédimentation	.....	21
Bouchons caoutchouc n° 45	.....	21
Capsules verre, fond plat, à bec, Ø 50 mm	.....	61



MODE OPERATOIRE	S O L S
	ARGILE MAXIMUM (après destruction des pseudo-sables)

### I - Prélèvement

- Prélever 20 g environ de terre fine de la façon habituelle, par réduction au partiteur , de la totalité de l'échantillon.
- Etaler soigneusement le prélèvement dans un plateau de plastique et peser 2 fois 5 g en prélevant par points, sur toute l'épaisseur de la couche, en suivant les diagonales et les médianes
- Placer les prises d'essai dans des bechers de 150 cc forme haute couvert d'un verre de montre. Marqués au N° de l'échantillon (a et b)
- Ajouter 2 bechers pour le " blanc " qui subira les mêmes opérations que les échantillons.

### II - Destruction des matières organiques

- Mouiller avec 20 cc d'eau en rinçant les parois du becher. Ajouter ensuite 10 cc d'eau oxygénée à 100 volumes. Peser les bechers sur la pailleasse à température ambiante jusqu'à ce que l'on n'observe plus de formation de mousses. Chauffer à 80° environ jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de réaction. Ajouter alors 4 gouttes d'ammoniaque et chauffer à début d'ébullition.
- Passer alors les solutions dans des tubes de centrifugeuse (utilisés pour les attaques de fer libre) ajouter 5cc d'acide chlorhydrique N/20. Bien agiter puis centrifuger 5 minutes à 4000 tours/minute. Décanté la solution claire dans un becher de 800cc marqué au N° de l'échantillon et couvrir d'un verre de montre.

### III - Destruction des pseudo-sables

- Regler le bain marie à 40°

1° traitement - Dans le tube de centrifugeuse renfermant l'échantillon traité à l'eau oxygénée:

1 - Ajouter 50 cc de solution de tartrate-acétate de sodium

2 - agiter énergiquement avec un agitateur qu'on laisse ensuite dans le tube.

3 - avec la mesure prévue à cet effet, ajouter 2 g d'hydrosulfite de sodium (dithionite) reboucher le flacon aussitôt. Agiter.

4 - placer le tube dans le bain-marie réglé à 40°

5 - maintenir 1 heure à cette température en agitant de temps en temps. (Noter les heures sur la feuille de travail.)

6 - placer le tube sur la centrifugeuse que l'on fait tourner 4000 tours/minute pendant 5 minutes (noter les heures sur la feuille de travail.)

7 - decanter soigneusement le liquide clair dans le becher de 300 cc où l'on avait recueilli la solution de destruction des matières organiques.

8 - ajouter dans le tube 50 cc d'acide chlorhydrique environ N/20 agiter.

9 - chauffer pendant 15 minutes au bain-marie en agitant de temps en temps. (Noter les heures sur la feuille de travail.) Enlever l'agitateur et le rincer d'un jet de pissette.

10 - centrifuger 5 minutes à 4000 tours/minute (noter les heures)

11 - decanter soigneusement le liquide clair en le joignant au 1° (becher numéroté de l'opération 7.)

#### 2° traitement

Faire un 2° traitement à l'hydrosulfite, puis à l'acide chlorhydrique environ N/20 en suivant à nouveau le détail de toutes les opérations numéros 1 à 11, les liquides décantés étant toujours joints dans le même becher.

#### 3° traitement

Opérer très exactement comme pour les 2 premiers traitements.

#### Destruction des sulfites

Après la dernière décantation (opération n° 11 du 3° traitement), passer le culot dans un becher de 150 cc marqué au n° de l'échantillon.

### III - Destruction des pseudo-sables

- Regler le bain marie à 40°

1° traitement - Dans le tube de centrifugeuse renfermant l'échantillon traité à l'eau oxygénée:

1 - Ajouter 50 cc de solution de tartrate-acétate de sodium

2 - agiter énergiquement avec un agitateur qu'on laisse ensuite dans le tube.

3 - avec la mesure prévue à cet effet, ajouter 2 g d'hydrosulfite de sodium (dithionite) reboucher le flacon aussitôt. Agiter.

4 - placer le tube dans le bain-marie réglé à 40°

5 - maintenir 1 heure à cette température en agitant de temps en temps. (Noter les heures sur la feuille de travail.)

6 - placer le tube sur la centrifugeuse que l'on fait tourner 4000 tours/minute pendant 5 minutes (noter les heures sur la feuille de travail.)

7 - decanter soigneusement le liquide clair dans le becher de 800 cc où l'on avait recueilli la solution de destruction des matières organiques.

8 - ajouter dans le tube 50 cc d'acide chlorhydrique environ N/20 agiter.

9 - chauffer pendant 15 minutes au bain-marie en agitant de temps en temps. (Noter les heures sur la feuille de travail.) Enlever l'agitateur et le rincer d'un jet de pissette.

10 - centrifuger 5 minutes à 4000 tours/minute (noter les heures)

11 - decanter soigneusement le liquide clair en le joignant au 1° (becher numéroté de l'opération 7.)

2° traitement

Faire un 2° traitement à l'hydrosulfite, puis à l'acide chlorhydrique environ N/20 en suivant à nouveau le détail de toutes les opérations numéros 1 à 11, les liquides décantés étant toujours joints dans le même becher.

3° traitement

Opérer très exactement comme pour les 2 premiers traitements.

Destruction des sulfites

Après la dernière décantation (opération n° 11 du 3° traitement), passer le culot dans un becher de 150 cc marqué au n° de l'échantillon.

- Les solutions d'attaques réunies dans les béchers de 800cc sont soigneusement décantées, s'il y a un résidu le joindre au culot de l'échantillon dans le bécher de 150cc.
- Si nécessaire ajouter de l'eau permutée pour avoir un volume total de 50cc environ, puis 2,5cc d'eau oxygénée ajoutée goutte à goutte en agitant.
- Couvrir d'un verre de montre et laisser à froid jusqu'à ce que la réaction soit calmée. Chauffer ensuite à 80° environ jusqu'à fin de toute réaction. Enlever le verre de montre, le rincer d'un jet de pissette, ajouter 2 gouttes d'ammoniaque et maintenir 15 minutes à douce ébullition. Laisser refroidir.
- Réunir les contenus des 2 béchers a et b de chaque échantillon dans une allonge de sédimentation. (y compris le blanc)

#### V-Dispersion

- Si nécessaire ajouter de l'eau permutée jusqu'au trait de jauge 100mm.
- Ajouter alors avec une pipette, 50cc de dispersant (pyrophosphate de sodium à 40 g/l) dans chacune des allonges.
- Fixer les dix premières allonges sur l'agitateur rotatif et agiter 2h. Après ce temps monter la 2ème ~~série~~ de 10 allonges et agiter pareillement. (La 21è allonge contenant le "blanc" n'est pas montée sur l'agitateur).
- L'agitation terminée déboucher les allonges en prenant garde à la matière qui pourrait être déposée sur le bouchon et le goulot, laver d'un jet de pissette. Compléter le volume à 1000cc avec de l'eau permutée. Boucher, agiter à la main pour homogénéiser et aligner les allonges sur le banc de prélèvement en les plaçant exactement sur les places repérées.
- Préparer deux séries de capsules de verre Ø 50mm, séchées à l'étuve plus une capsule pour le blanc.
- Tarer, le jour de la dispersion, une première série de capsules séchées à 150° (poids et numéros étant inscrits dans les cases de la feuille d'analyse dans le 2° cadre "Limon" la capsule du blanc est inscrite en haut de la première feuille d'analyse sur la ligne "Dispersant ces capsules sont conservées dans un dessicateur jusqu'au lendemain.

## VI - Prélèvement d'argile + limon

- Cette opération est faite le lendemain matin du jour de la dispersion si un temps plus long s'était écoulé, consulter le chef de laboratoire.

- Vérifier que le repère fixé sur la tige de la pipette Robinson est bien exactement à 10 cm de la pointe.

- Devant chaque allonge placer la capsule de verre tarée correspondante.

- Relever la température des solutions et chercher dans le tableau " Argile + Limon " le temps de chute correspondant à la température noter ces deux renseignements dans la colonne "Argile + Limon. Prélèvement "

- Préparer les deux chronomètres sur leur support

- Mettre l'aiguille de la minuterie sur " 0 " inscrire dans la colonne " TEMPS 0 " l'heure qu'il est à ce moment là. Agiter la première allonge par 6 mouvements de retournement - la poser sur la table de prélèvement exactement à l'endroit repéré, en enlevant le bouchon, et en déclanchant à l'instant ou on la pose, le 1° chronomètre. A partir de ce moment suivre strictement les indications du tableau " Argile + Limon " et opérer très rapidement.

- Lorsque l'aiguille de la minuterie est sur " 3 " agiter de la même façon la 2° allonge et déclancher le 2° chronomètre

- Lorsque l'aiguille est sur " 4 " amener la pipette au dessus de la 1° allonge, le robinet étant fermé, plonger lentement la tige de la pipette dans la suspension jusqu'à ce que le repère affleure la surface du liquide.

- Le 1° chronomètre doit à ce moment là être à quelques secondes du temps de chute. Lorsque ce temps est atteint, ouvrir le robinet de la pipette et aspirer pour le remplir entièrement, relever la pipette en tournant le robinet de façon à écouler le trop plein dans le flacon de plastique. Ensuite écouler le prélèvement dans la capsule de verre.

- Lorsque l'aiguille est sur " 6 " agiter la 3° allonge et déclancher le 1° chronomètre.

- Lorsque l'aiguille est sur " 7 " se préparer au prélèvement de la 2° allonge, etc...

N.B. - Il se pourrait que ,par suite d'une fausse manoeuvre on manque <sup>placer</sup> le moment d'un prélèvement - ne pas essayer de rattraper - l'allonge en question à la suite de la dernière, on la prélèvera après avoir terminé la serie. Attention dans ce cas il faudra aussi la prélever en dernier lieu, le soir, lors du prélèvement d'argile.

- L'allonge du blanc est prélevée à la fin de l'opération.
- les capsules sont alors placées dans l'étuve à 105° où elles resteront jusqu'au lendemain.
- les bouchons sont posés sur les cols des allonges , sans les enfoncer.

#### VII- Prélèvement d'argile

- Lorsque les capsules d'argile + limon sont mises à l'étuve on sort la 2° serie de capsule et la laisse refroidir en dessiccateur pendant 1/2 heure. On tare ensuite ces capsules en notant les n°<sup>s</sup> et poids sur les lignes prévues du cadre " Argile " de la feuille d'analyse.
- 6 heures <sup>après</sup> le temps " 0 " on aligne les capsules devant les allonges correspondantes. On prend la température des suspensions
- si la moyenne de cette température avec celle observée lors du prélèvement d'argile + limon est supérieure à 25° on fait une 2° mesure au temps 0 + 6 h40. Si la moyenne obtenue est égale ou inférieure à 25°. On fait une 2° mesure au temps 0 + 7h
- On calcule la moyenne de cette 2° température et de celle du matin.
- On relève dans le tableau " Argile " le temps de chute correspondant .
- On note ces observations dans la colonne "Argile" temps de chute .
- On reporte l'heure au temps "0" au dessus de ce temps de chute et fait l'addition.
- On règle le 0 de la minuterie de façon telle que 4 mn 30 correspondent à l'heure obtenue par l'addition ci-dessus.

On ne touche pas aux allonges

- Lorsque l'aiguille de la minuterie est sur " 4 " amener la pipette au dessus de la 1° allonge, le robinet étant fermé , plonger lentement la pipette dans la suspension jusqu'à ce que le repère affleur la surface du liquide

- Lorsque l'aiguille de la minuterie est sur " 4,30 " ouvrir le robinet de la pipette et aspirer pour prélever de la même façon que decrite pour l'argile + limon
- Suivre strictement les indications du tableau de prélèvement
- On ne prélève pas une 2° fois le blanc.
- Après prélèvement les capsules sont placées dans l'étuve à 105° où elles resteront jusqu'au lendemain.

#### VIII - Prélèvement de contrôle.

Après le prélèvement d'argile les allonges sont laissées en place. Le lendemain matin on fait 2° prélèvement d'argile:

- Sur la feuille de prélèvement noter la température de la suspension et l'heure de départ.
- Mettre la minuterie sur 0 et agiter la 1° allonge par 6 mouvements de retournement. La poser ensuite sur le banc. (Ne pas déclancher de chronomètre on ne fait pas de prélèvement à ce moment là).
- Lorsque l'aiguille de la minuterie est sur 3, agiter de la même façon la 2° allonge et ainsi de suite jusqu'à la dernière allonge.
- On prépare alors la serie de capsules pour le prélèvement de contrôle.

6 heures <sup>après</sup> le temps 0 opérer en suivant la méthode ci-dessus (paragraphe VII), à partir de cette indication.

Les capsules sont placées après prélèvement dans l'étuve à 105° et sechés 24h les peser ensuite en utilisant les feuilles de granulométries . Le contenu des allonges est jeté.





GENERALITES	S O L S
	Extraction d'Argile pour : analyse chimique, rayons X, ADT etc ...

## PRINCIPE

On prélève de la façon habituelle, une quantité de sol suffisante pour obtenir 10 g d'argile.

La prise d'essai est traitée à l'eau oxygénée pour détruire la matière organique, puis les ions basiques sont éliminés par traitement à l'acide chlorhydrique N/10.

Un lavage à l'eau élimine toute trace d'acide chlorhydrique résiduel.

L'argile est ensuite mise en suspension par agitation mécanique en présence d'ammoniaque comme dispersant.

Après un temps de repos calculé d'après la vitesse de chute, un prélèvement important est fait qui permet de recueillir environ 80% de l'argile présente.

La solution prélevée est évaporée à une température inférieure ou égale à 60°. Le résidu est séché sous des lampes infra-rouges qui permettent une bonne dessiccation sans dépasser cette température.

Les réactifs utilisés très dilués et le séchage à faible température permettent d'extraire l'argile sans atteindre la structure du réseau cristallin.

## RENDEMENT

Un opérateur peut traiter une série de 10 échantillons tous les 3 jours; 4 séries étant en route simultanément.

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 EXTRACTIONS A CETTE CADENCE

<u>Produits</u> :	Eau oxygénée technique à 110 Vol. ....	50 kg
	Acide chlorhydrique concentré .....	25 kg
	Ammoniaque concentré .....	18 kg
	Triéthanolamine .....	300 cc
	Potasse caustique .....	100 g
	Nitrate d'argent .....	100 g
	Réactif de Patton et Reeder .....	1 g
	Papier filtre pour filtration sous vide Ø 90 mm ( Durieux n° 128 ) ; .....	1100
<u>Matériel</u> :	Bechers forme basse de 600 cc .....	30
	" " " 1000 cc .....	20
	Entonnoirs de Buchner Ø 95 mm .....	10
	Fioles pour filtration sous vide de 1 l. ....	10
	Barils en verre de 10 l. avec robinet inférieur fixé par rodage émeri .....	2
	Support de 10 tubes à essai .....	2
	Tubes à essai .....	2
	Eprouvettes graduées de 100 cc .....	2
	" " 20 cc .....	1
	Allonges de sédimentation de 1 l. ....	10

PREPARATION DES SOLUTIONS	S O L S
	Extraction d'Argile

Eau oxygénée à 15 Vol.

1,400 l. eau oxygénée technique 110 Volumes; Compléter à 10 l. avec eau permutée; Conserver en baril de verre à rob net à rodage émeri. Prendre le baril en jaune ou en noir.

Acide chlorhydrique concentré N/10

85 cc acide chlorhydrique concentré; Volume à 1l. avec eau permutée.

Triéthanolamine à 50 %

Dilution à 50 % avec eau permutée

Nitrate d'argent environ N/10

17 g. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  dissous à l'eau permutée: Ajuster le volume à 1 l.

Potasse 3 N

84 g de Potasse caustique en pastilles sont dissous dans 400 cc d'eau permutée; Bien agiter.  
Laisser refroidir, puis compléter le volume à 500 cc.

Réactif de Patton et Reeder

Peser dans un mortier 50 g de Chlorure de Sodium  
Peser ensuite 50 mg de réactif de Patton et Reeder  
Broyer pour bien homogénéiser  
Conserver en boîte plastique

METHODE DE TRAVAIL	S O L S
	Extraction d' Argile

I

## I REDUCTION DE L'ECHANTILLON

Passer la totalité de l'échantillon contenu dans la boîte dans un séparateur Jones de 1/4 de pouce.

Remettre la moitié de l'échantillon dans la boîte et effectuer une nouvelle séparation sur l'autre moitié.

Faire successivement 3 ou 4 séparations de façon à réduire l'échantillon à un poids environ double de la prise d'essai.

Bien mélanger cet échantillon réduit et prélever par points, sur toute l'épaisseur de la couche, pour peser la prise d'essai.

## II ATTAQUE

- Peser pour chaque échantillon la quantité indiquée sur la feuille d'analyse
- Mettre l'échantillon dans un becher de 600 cc.
- Ajouter 100 cc d'eau oxygénée à 15 Vol.
- Chauffer doucement au bain sable réglé à 80°
- Chauffer jusqu'à évaporation presque complète (obtention d'une boue très liquide)
- Ajouter encore 100 cc d'eau oxygénée à 15 Vol.
- Evaporer à nouveau jusqu'à obtention d'une boue très liquide
- Répéter une 3<sup>e</sup> fois cette opération
- Reprendre ensuite le résidu par 100 cc d'acide chlorhydrique ~ N/10; Agiter, puis laisser reposer 2 h.

## III FILTRATION - LAVAGES

- Disposer sur un entonnoir de Büchner de 95 mm un filtre plat " pour le vide" n° 128 de 90 mm; L'entonnoir étant fixé sur une fiole à filtration sous vide, reliée à une trompe à eau.
- Filtrer la suspension et tout entraîner sur le filtre d'un jet de pissette; Si la solution est trop lente à s'écouler, brancher le vide.
- Laver 5 fois avec l'acide chlorhydrique ~ N/10
- A la fin du dernier lavage, contrôler l'absence de Calcium de la façon suivante :

### Contrôle de l'absence de Calcium

- Prélever environ 5 cc de solution dans un tube à essai
- Ajouter 5 gouttes de triéthanolamine à 50 %
- Ajouter 3 gouttes de Potasse ~ 3 N
- Ajouter une mesure de réactif de Patton et Reeder
- Si la solution est rose.... présence de Calcium
- Si la solution est bleue ... absence de Calcium

- ..../... Si le contrôle décèle la présence de Calcium II
- Laver encore 5 fois avec Acide chlorhydrique N/10
  - Effectuer un nouveau contrôle
- Si le contrôle décèle l'absence de Calcium
- Laver 5 fois à l'eau distillée
  - A la fin du dernier lavage, contrôler l'absence de Chlore de la façon suivante :
- Contrôle de l'absence de Chlore
- Prélever 5cc environ de solution dans un tube à essai
  - Ajouter 5 gouttes de Nitrate d'argent
  - Si on a un trouble blanc..... présence de Chlore
  - Si la solution reste limpide .... absence de Chlore
- Si le contrôle décèle la présence de Chlore
- Effectuer 5 lavages de plus à l'eau distillée
  - Effectuer un nouveau contrôle
- Si le contrôle <sup>décèle</sup> l'absence de Chlore :

#### IV DISPERSION

Faire passer le sol contenu sur le papier filtre dans une allonge de sédimentation. Compléter à 900cc avec eau permutée, ajouter 15 cc d'ammoniaque, ajuster le volume à 1000cc avec eau permutée et agiter 4 heures.

#### V AGITATION - PRELEVEMENT

Prendre la 1<sup>ere</sup> allonge; Mesurer la température et la noter sur la feuille d'analyse ainsi que le temps de chute correspondant.

Température ° C	Temps de chute pour 20cm en heure-minutes
10	20.46
11	20.42
12	19.38
13	19.08
14	18.38
15	18.10
16	17.42
17	17.14
18	16.48
19	16.24
20	16.00
21	15.36
22	15.14
23	14.52
24	14.32
25	14.16
26	13.52
27	13.34
28	13.16
29	12.58
30	12.42

.../...

- Agiter 6 fois l'allonge par retournement. La poser en déclenchant le chronomètre.
- Après le temps fixé, siphonner à l'aide de l'appareillage prévu (tige à bout recourbé et flacon de récupération) tout le liquide sur une hauteur de 20 cm.
- La solution siphonnée est placée dans un becher de 1 l. taré.

#### VI DESSICATION

- Evaporer d'abord sur plaque chauffante ( graduation 40 du simerstat), puis dans l'étuve à infra-rouges ( température toujours inférieure à 60° ).
- Peser les bechers séchés.
- Récupérer l'argile; l'écraser légèrement au mortier de porcelaine de façon à détruire les agglomérats, sans broyer et la passer dans des sachets de plastique étiquetés de la façon suivante : Argile de l'éch.<sup>on</sup>  
n° Labo :

#### VII RECUPERATION DES SABLES

Lorsque la feuille d'analyse indique " sables à conserver"

- Passer dans un becher de 600 cc tout ce qui reste dans l'allonge après siphonnage de l'argile, d'un jet de pissette bien laver l'allonge et récupérer les sables ayant collé au bouchon.
- Mettre le tout à évaporer dans l'étuve à infra-rouges.
- Quand les sables sont séchés, les passer dans un sachet de plastique avec une étiquette ( en double l'une à l'intérieur, l'autre à l'extérieur du sac) portant la mention " Sables séparés - Ech.<sup>on</sup>  
n°...

# Sols

**የጥቅም ስራ ዕቃዎች**

**Nom =**

**Viša =**

1701 SEP 15

series

6. . . . .

Extraction  
d'Argile.

Commence

La . . . . .

**Terminé**

Le . . . . .

Verifié

(Visa)

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'ech ORS :

Labo	PF	N° becher	Traitement H2O2			Traitement HCl			Prétraitement					Séchage			calculs			Observations											
	(2)		1 <sup>er</sup> trait-	2 <sup>es</sup> trait-	3 <sup>es</sup> trait-	Filtrat	Lav. HCl	Contrôle Ca	Lav. eau	Contrôle Cl	Wt. allongée	Dispositif	Tempér.	Temps chute	h	min	sec	Prélevé	h		min	sec	N° becher	Tempér. (°C)	Séchage	becher argile	C-b = (d)	argile $\frac{d \times 100}{C-b}$	Rappel 5% argile	argile % extraite	
44																															
Vol. H2O2 =			cc	date: / /	de	h.	à	h.	digestion de: h.	à	h.																				
Vol. H2O2 =			cc	date: / /	de	h.	à	h.																							
Vol. H2O2 =			cc	date: / /	de	h.	à	h.																							
Vol. HCl =			cc	date: / /	de	h.	à	h.																							
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.	à	h.																									
date: / /			de	h.																											

\* controles Ca et Cl = + presence  
0 absence

\* \* Lavages 42, cocher les casos d'insure des lavages

994

GENERALITES	SOLS
	Extraction d'argile après deferrisation sous irradiation U.V.

## PRINCIPE

Après destruction des matières organiques à l'eau oxygénée selon la méthode habituelle, l'échantillon est traité par le mélange acide oxalique/oxalate d'ammonium à pH 3,3 sous intense irradiation Ultra violette.

Le traitement est arrêté toutes les 4 h pour compenser les pertes par évaporation et refroidir la solution.

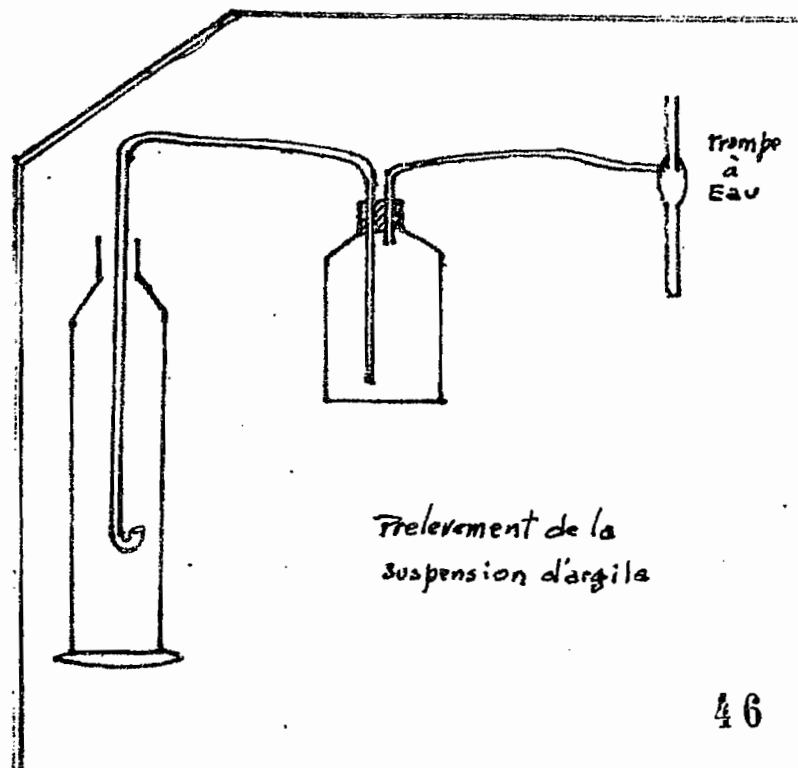
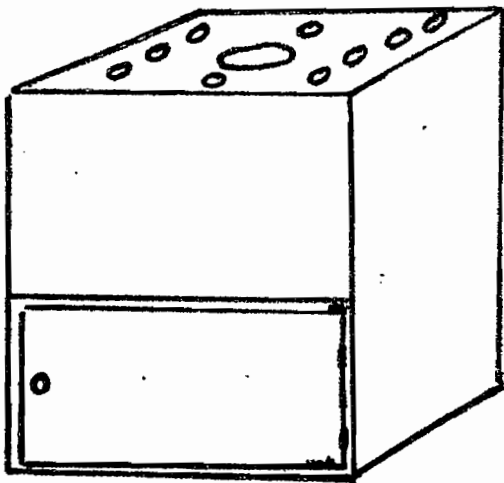
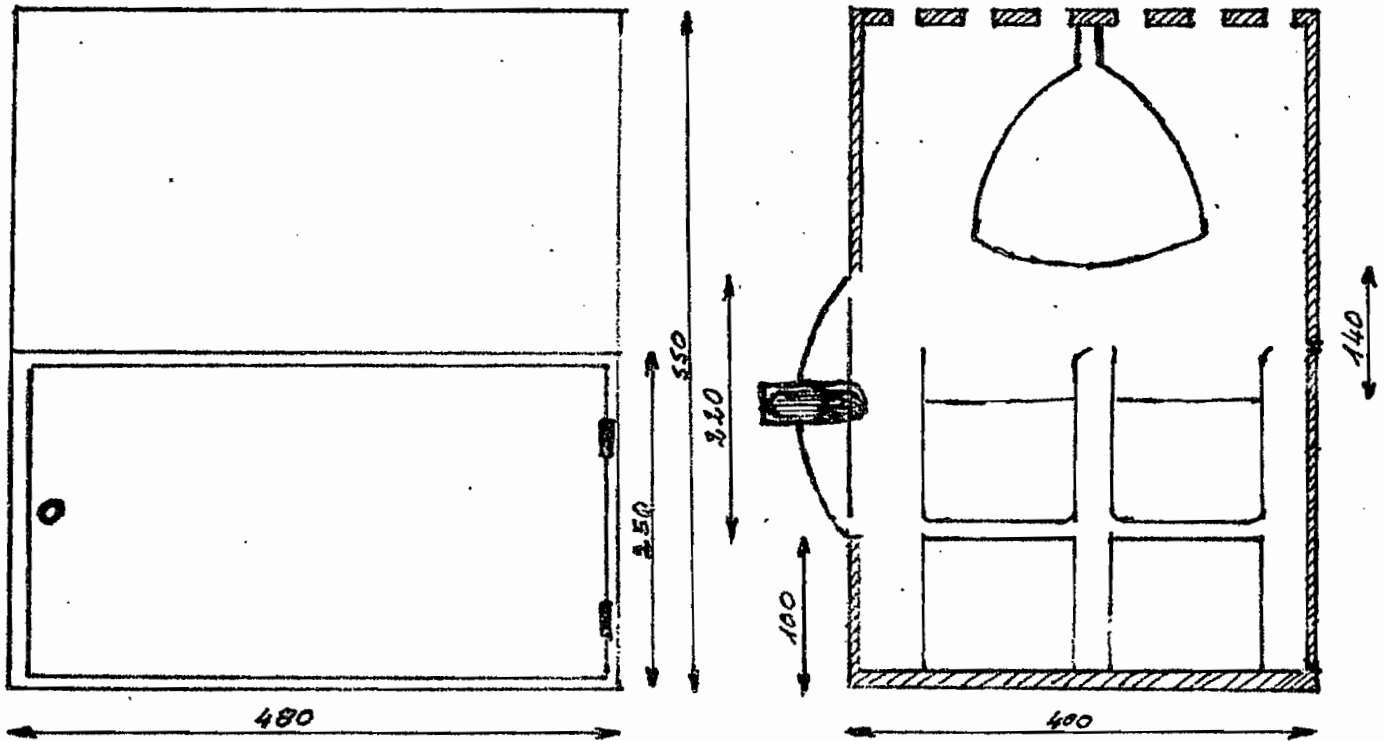
La séparation de la solution ferrique du restant du sol est très longue.

L'argile est ensuite dispersée à l'ammoniaque et séparée par sédimentation.

## PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour le TRAITEMENT de 1000 ECHANTILLONS

- 4 bechers forme basse de 600cc
- 1 éprouvette graduée de 20cc
- 4 verres de montre  $\varnothing$  100 mm
- 4 barreaux magnétiques
- 4 bechers de 800cc forme haute
- 4 verres de montre  $\varnothing$  125 mm
- 4 buchners de  $\varnothing$  120mm
- 4 fioles à filtration sous vide de 1l.
- 1100 papier filtre bande bleue  $\varnothing$  120mm
- 4 tubes à essai 18 x 180 avec portoir
- 4 allonges à sédimentation
- 4 bouchons  $\varnothing$  inférieur 42
- 8 flacons de prélèvement de 1,500 l.
- 8 bechers de 400 cc forme basse
- 1000 sachets plastique 10 x 15 cm.
- 2 lampes Solaires Philips M.L.U. de 300 W.
- 30 l d'eau oxygénée 100 vol.
- 12 l d'ammoniaque
- 20 g de thiocyanate de sodium
- 6 kg d'acide oxalique
- 11 kg d'oxalate d'ammonium

Extraction d'Argile  
après deferrisation sous  
irradiation U.V.





PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	Extraction d'argile après deferrisation sous irradiation U.V.

#### SOLUTION de TAMM

dans un becher de 600 cc, peser

- 25,220 g d'acide oxalique
- 49,800 g d'oxalate d'ammonium

dissoudre à l'eau permutée, passer en fiole jaugée de 2 l et compléter le volume avec de l'eau permutée; bien agiter; conserver en flacon de plastique.

#### EAU OXYGENEE à 10 VOL.

Mesurer à l'éprouvette 10 cc d'eau oxygénée concentrée, ajouter 90cc d'eau permutée; conserver en flacon compte goutte de verre brun.

#### THIOCYANATE de SODIUM

Peser 10 g de thiocyanate de sodium, faire dissoudre dans 100 cc d'eau permutée; conserver en flacon compte goutte.

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Extraction d'Argile après deferrisation sous irradiation U.V.

## I DESTRUCTION des M.O.

On opère par séries de 4 échantillons.

- Peser une quantité de terre fine suffisante pour renfermer 10 à 15g d'argile.
- Placer dans un becher de 600 cc, forme basse; mouiller de quelques cc d'eau, puis ajouter, par petites fractions si la réaction est violente, 20 cc d'eau oxygénée à 100 volumes; bien agiter; couvrir d'un verre de montre et laisser attaquer à froid jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement gazeux. Agiter de temps à autre, si nécessaire rajouter de l'eau oxygénée.
- Quand on n'observe plus de réaction, chauffer progressivement sur bain sable pour parfaire l'attaque.
- Lorsque toutes les matières organiques sont détruites, porter à ébullition, ajouter 3 gouttes d'ammoniaque concentré et laisser encore quelques minutes à ébullition. Laisser refroidir; enlever les verres de montre et les rincer d'un jet de pissette.

## II DEFERRISATION

ATTENTION : La lumière de la lampe à U.V. peut blesser les yeux; ne pas oublier d'éteindre avant d'ouvrir la porte du coffret à irradiation.

- Ajouter dans chaque becher, 400 cc de solution de Tamm, puis un barreau magnétique.
- Tracer un trait de repère au niveau supérieur du liquide.
- Placer les bechers dans le coffret à irradiation, sur les agitateurs magnétiques, mettre ceux-ci en marche et régler à une agitation suffisante.
- Mettre en route le ventilateur.
- Fermer la porte, puis allumer la lampe.

Attention si la lampe a été éteinte récemment; elle ne se rallume pas aussitôt. Dans ce cas, attendre 3 à 4 minutes.

#### Après 4 h d'irradiation (1)

- Eteindre la lampe
- Sortir les bechers et ajouter de l'eau permutée jusqu'au trait de repère pour compenser l'évaporation.
- remettre ensuite sous agitation et irradiation

#### Après 4 h d'irradiation supplémentaire (2) (soit 8 h au total)

- opérer comme ci-dessus :
  - éteindre la lampe
  - compléter le volume
  - remettre en irradiation

#### Après 4 h d'irradiation supplémentaire (3) ( soit 12 h au total)

- répéter les opérations ci-dessus

#### Après 4 h d'irradiation supplémentaire (4) ( soit 16 h au total )

- éteindre la lampe
- sortir les bechers et transvaser leur contenu dans des bechers de 800 cc forme haute (avec les barreaux magnétiques)
- diluer avec eau permutée jusqu'à environ 700 cc

N .B. Les 2 premières irradiations s'opèrent le 1er jour, les 2 dernières le jour suivant, après une nuit de repos.

### III LAVAGES

- 1 - Aussitot les échantillons transvasés en bechers de 800 cc forme haute, placer ceux-ci sous un pH mètre et, en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ , faire baisser le pH jusqu'à 2.
- Couvrir de verres de montre et laisser décanter jusqu'au lendemain.
- Le lendemain, si la décantation est bonne c'est à dire si la solution claire représente les  $\frac{3}{4}$  du volume total, siphonner la solution claire et la jeter.
- Si la décantation est insuffisante, siphonner la solution claire, puis passer le reste de la suspension sur un buchner de  $\varnothing$  120 mm garni d'un papier filtre lent (bande bleue) et placé sur une fiole à vide.
- Laisser écouler toute la solution jusqu'à ce que l'échantillon soit à F 428 sec sur le filtre, mais ajouter de l'eau avant que la surface se fen-

dille. Laver 3 fois avec de l'eau permutée, puis repasser l'échantillon dans le becher de 800 cc.

- 2 - Dans les 2 cas, ajouter de l'eau permutée jusqu'à volume 700 cc, puis, sous pH mètre, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$  jusqu'à pH 2.

Quand la décantation est suffisante (9/10 du volume) siphonner la solution claire.

- 3 - Recommencer l'opération :

- dilution à 700 cc
- ajustage au pH 2
- décantation

Attention à partir de cette 3e opération, effectuer un test pour vérifier l'élimination du fer :

Test au Thiocyanate

dans un tube à essai, placer environ 5 cc de solution claire, ajouter 1 goutte d'eau oxygénée à 10 volumes, agiter, ajouter 4 gouttes de Thiocyanate, agiter.

En présence de fer une coloration rouge, très vive, se développe.

Lorsque la teneur en fer est négligeable, on obtient une coloration rose clair.

4, 5, 6 etc...

Si le test au Thiocyanate est positif, le noter sur la feuille de travail : (+) puis :

- ajouter de l'eau permutée jusqu'à 700 cc
- agiter
- ajuster à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$
- laisser décanter
- siphonner; faire un test au thiocyanate de la solution.

Ces opérations de lavage par décantations successives sont répétées jusqu'à ce que le test au Thiocyanate soit négatif (coloration rose clair) noter : (-) sur la feuille de travail.

IV DISPERSION , PRELEVEMENT

- Après le dernier siphonnage, ajouter environ 400 cc d'eau permutée, placer le becher sous pHmètre et ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque concentré jusqu'à obtenir pH  $\gg 7$ .

- Passer alors la suspension dans une allonge de sédimentation, ajouter 10 cc d'ammoniaque; compléter le volume à 1 l. avec de l'eau permu-  
tée.
- Agiter mécaniquement durant 4 h. La fin de l'agitation doit se situer  
le soir vers 18 h 20.
- Aligner les allonges sur la paillasse, à proximité de l'installation  
de siphonnage.

Le temps 0 est 18 h 30

- Quelques secondes avant, agiter vivement la 1<sup>ère</sup> allonge par 6 retour-  
nements et la poser sur la paillasse à 18 h 30; poser légèrement le  
bouchon sur l'ouverture.
- De la même façon, agiter la 2<sup>e</sup> allonge et la poser sur la paillasse  
à 18 h 35.
- Opérer de la même façon pour la 3<sup>e</sup> allonge à 18 h 40 et pour la 4<sup>e</sup>  
allonge à 18 h 45.
- Noter la température de la suspension.

Après 13 h 30 de repos ( le lendemain à 8 h )

- Mesurer la température de la suspension
- Calculer la température moyenne et l'arrondir à 0,5°
- Calculer le temps de chute pour 20 cm des particules de 0,002 /<sup>u</sup>
  - a/ Si la température moyenne est un nombre de degrés, entier --> le  
temps de chute est indiqué dans le tableau
  - b/ Si la température moyenne se termine par 0,5°, calculer le temps de  
chute moyen

ex.: t moyenne 21°,5

temps de chute pour 21° = 15 h 36 mn

" " " " 22° = 15 h 14 mn

différence 0 h 22 mn

différence = 0 h 11 mn

2

temps de chute pour 21°,5 = 15 h 36 mn

+ 0 h 11

---

15 h 47 mn

- Pour chaque échantillon, ajouter ce temps de chute au temps 0 (ou 0+5,  
ou 0+10 etc...), déduire 24 h et l'on obtient l'heure de prélèvement  
que l'on inscrit dans la colonne " Siphonnage sur 20 cm"

Exemple : temps 0 + 5 = 18 h 35

temps de chute 15 h 47

---

33 h 82 soit = 34 h 22

déduction 24h = 24 h 00

---

Le prélèvement doit être fait à = 10 h 22 mn

Au moment du prélèvement :

- enlever le bouchon sans faire remuer l'allonge
- introduire une tige de siphon à l'extrémité retournée vers le haut; la suspension siphonnée étant recueillie dans un flacon de 11500.
- Brancher le vide et descendre lentement le tube dans l'allonge de façon telle que l'extrémité libre se tienne constamment à 5 mm env. de la surface du liquide.
- descendre le tube jusqu'à ce que le liquide atteigne dans l'allonge le trait de repère indiqué à 20 cm en dessous du niveau initial. Cette opération dure 2 min. env.
- Lorsque le siphonnage est terminé, enlever le flacon de récupération (numéroté) et mettre le 2e flacon en place.
- Opérer de la même façon avec les 3 échantillons suivants.

#### V RECUPERATION des ARGILES

- Préparer 4 bechers tarés, de 400 cc forme basse
- Verser dans chacun env. 300 cc de solution siphonnée et les placer sous épiradiateurs à distance suffisante ( env. 40 cm entre l'épiradiateur et le haut du becher)
- Lorsque le niveau de liquide baisse, compléter avec la suspension du flacon correspondant. Quand celui-ci est vide, le rincer soigneusement et ajouter les eaux de rinçage dans le becher.
- Continuer d'évaporer jusqu'à obtenir un résidu bien sec.
- Peser alors le becher + argile.
- Détacher l'argile des parois, écraser légèrement à la spatule les mottes formées et passer en sachet de plastique.

<b>SOLS</b>  <b>Extraction d'argile</b> après deferrisation par irradiation U.V.	Nom =		Visa =	Le .....	Transcrits	Serie
	Commence  Le .....	Termine  Le .....	Verifie (Visa)	Releve d'activité	<input type="checkbox"/>	Nombre d'echantillons =

\* Test thiocyanate = si couleur rouge noter + , si rose clair -

[illegible]

GENERALITES	S O L S
	Séparation de Sables > 20 $\mu$ ou > 50 $\mu$

## PRINCIPE

Après destruction des matières organiques on opère par sédimentation et siphonnage, la séparation des argiles et limons fins. Trois opérations successives sont nécessaires pour obtenir un bon résultat.

Si les sables demandés sont de taille supérieure à 50  $\mu$  on peut se contenter des deux siphonnages avec dispersant - puis on opère un tamisage sous l'eau qui élimine les éléments grossiers et permet un bon lavage des sables.

La prise d'essai est fonction de la teneur en sables présumée. Elle peut varier de 20 à 200 g selon la nature de l'échantillon.

## RENDEMENT

Un opérateur peut traiter trois séries de 20 échantillons par semaine, mais cela nécessiterait beaucoup de place car, dans ce cas, 6 à 8 séries devraient être en route simultanément à cause de la destruction des matières organiques (qui est parfois très longue).

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 SEPARATIONS

### PRODUITS

Eau oxygénée technique à 110 vol.	.....	50 Kg
Pyrophosphate de Sodium	.....	500 g

### MATERIEL

- 45 béchers forme basse de 600 cc
- 45 verres de montre  $\varnothing$  100 mm
- 21 allonges de sédimentation de 1 l
- 21 béchers de 250 cc forme basse
- 21 verres de montre  $\varnothing$  80 mm
- 45 capsules de porcelaine à fond plat, à bec,  $\varnothing$  80 mm
- 1 tamis de 0,050 mm,  $\varnothing$  20 cm avec équipement pour tamisage sous l'eau
- 1 000 flacons pour conservation des sables - (flacons d'antibiotiques, de récupération).



Mode opératoire	SOLS
	Sables (séparation de la fraction sableuse)

#### I-Prise d'essai

#### II-Destruction des matières organiques

#### III-Dispersion

Pour ces 3 opérations suivre très exactement la méthode indiquée par la méthode "Granulométrie", (ne pas mettre d'allonge pour le "blanc").

Après l'agitation compléter le volume, non pas au trait de jauge 1000cm<sup>3</sup> comme pour la granulométrie mais au trait de jauge 220mm (soit 2cm au-dessus du trait gravé 200mm).

Préparer une serie de capsules tarées (capsules de porcelaine Ø 80mm):

#### IV-Lavage des sables

Après la dispersion, aligner les allonges sur la paillasse à coté du dispositif de siphonnage.

Tracer sur les allonges un trait de repère à 2cm du fond (soit à 8cm en dessous du trait gravé à 100mm).

Relever la température des suspensions et noter le temps de chute pour 20cm selon le tableau suivant:

Temps de chute pour 20 cm des particules de 20 $\mu$			
20 °	-	9 minutes 36 secondes	
21	-	9 minutes 22 secondes	
22	-	9 minutes 08 secondes	
23	-	8 minutes 56 secondes	
24	-	8 minutes 44 secondes	
25	-	8 minutes 30 secondes	
26	-	8 minutes 20 secondes	
27	-	8 minutes 08 secondes	

- Inscrire ces renseignements sur la feuille de travail dans la colonne 1° siphonnage.
- Mettre la minuterie sur 0
- Agiter la 1ère allonge par 6 retournements
- La poser sur la paillasse en déclanchant le 1er chronomètre.
- Au temps 6 agiter de la même façon la 2ème allonge en déclanchant le 2ème chronomètre
- Agiter ainsi une allonge toutes les 6 minutes, soit les temps 0 - 6 - 12 - 18 - 24 - 30 - 36 - 42 - 48 - 54 - 0 de la minuterie
- Lorsque le temps de chute correspondant à la température est atteint, plonger le siphon de façon telle que l'orifice de la tige recourbée soit au niveau du trait de repère 2cm et siphonner la totalité de la solution au dessus de ce trait.
- Quand toutes allonges sont ainsi siphonnées les remplir d'eau jusqu'au trait de repère 22 cm.
- ▲Ajouter 10cc de dispersant et opérer un 2ème siphonnage de la même façon
- Effectuer ensuite une 3ème opération sans mettre de dispersant.
- Placer ensuite une capsule tarée à l'intérieur d'une grande capsule de 500cc
- D'un jet de pissette passer la totalité des sables dans la capsule décanter avec précaution l'excès d'eau.
- Mettre les capsules à l'étuve à 105°
- Après 24 heures de séchage sortir les capsules de l'étuve, les laisser refroidir en dessiccateur et les peser (noter les poids dans la colonne "Capsule+Sable" de la feuille d'analyse) passer les sables dans un sachet de plastique étiquetté (double étiquette "Sables 20/μ échantillon....(N° labo....)).

F-159 178

V-Si les sables sont demandés à partir de 50  $\mu$  : Tamisage humide

Après le deuxième siphonnage, passer le contenu de l'allonge dans des béchers de 250 numérotés et couverts d'un verre de montre.

Préparer l'appareil à tamisage sous l'eau et l'équiper d'un tamis de 0,050 mm.

D'un jet de pissette passer le contenu du becher sur le tamis, fixer le couvercle avec la tête d'arrosage, et mettre en route eau et agitation.

Après 15 minutes arrêter l'appareil, d'un jet de pissette, passer les sables retenus sur le tamis dans une capsule tarée et sécher 24 heures à 105°.

Après le séchage, peser la capsule contenant le sable. Noter ces divers poids sur la feuille d'analyse, et transférer les sables dans un petit flacon muni d'une double étiquette (intérieure et extérieure) :

" Sables  $>50 \mu$  . éch<sup>on</sup> n° ..."

SOLE

Operator

Instruments

Series

Nom:

Visa

Le.....

paration des sables

Commencé

Terminé

Vérifié

Relevé

Nombre

> 20<sup>M</sup> | > 50<sup>M</sup>

Le.....

Le.....

(Visa)

d'activité



d'échantillons:

510	Prise d'essai (a)	Destruction M.O.	Dispersion	1 <sup>er</sup> Siphonnage			2 <sup>er</sup> Siphonnage			3 <sup>er</sup> Siphonnage			Tamisage 50 <sup>M</sup>		Récupération des sables			Calculs		Observations				
				Conditions	temps			Conditions	temps			Conditions	temps			de h	à h	n° capsule	tare capsule (b)		sechage	poids capsule + sable (c)	C-b = a	$\frac{d \times 100}{a}$ = % sables
					h	mn	sec		h	mn	sec		h	mn	sec									
à froid du	à chaud du	à chaud du	à chaud du	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	de h	à h	n° capsule	tare capsule (b)	sechage	poids capsule + sable (c)	C-b = a	$\frac{d \times 100}{a}$ = % sables				
Le	Le	Le	Le	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	de h	à h	n° capsule	tare capsule (b)	sechage	poids capsule + sable (c)	C-b = a	$\frac{d \times 100}{a}$ = % sables				
du	du	du	du	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	date: / /	Profondeur: cm	temps de chute: min sec	de h	à h	n° capsule	tare capsule (b)	sechage	poids capsule + sable (c)	C-b = a	$\frac{d \times 100}{a}$ = % sables				

510

N.B. après pesée les sables extraits sont placés en flacons avec étiquette Extérieure et intérieure

GENERALITES	S A B L E S
	Elimination de Fe et Al

## PRINCIPE

Les sables extraits dans une opération précédente sont traités à l'acide chlorhydrique pour déferrisation, puis lavés. Ils peuvent être ensuite traités à la soude pour élimination des composés alumineux. Dans ce cas le lavage doit être fait en milieu acide pour éviter les difficultés de décantation en milieu alcalin.

Dans les deux cas des éléments de petite taille, limons et argile, sont libérés par la destruction de pseudo sables ou d'agregats divers. Il est nécessaire de s'en débarrasser par siphonnages après dispersion.

Lorsque les sables demandés ont pour limite 50<sup>µ</sup>, on fait suivre ces siphonnages d'un tamisage humide sur tamis de 0,050 mm.

## RENDEMENT

Lorsque l'élimination des deux éléments est demandée, l'opération est assez longue et une série de 20 échantillons nécessite l'emploi complet d'un opérateur durant une semaine.

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 TRAITEMENTS

### PRODUITS

Acide chlorhydrique concentré	.....	425 l
Soude caustique en paillettes	.....	135 Kg
Pyrophosphate de Sodium	.....	500 g

### MATERIEL

25	béchers forme basse de 400 cc
25	verres de montre Ø 85 mm
22	béchers forme haute de 400 cc
21	allonges à sédimentation de 1 l
20	bouchons de caoutchouc n° 45
25	capsules porcelaine, à fond plat, à bec, Ø 80 mm
1000	flacons pour conserver les sables (flacons d'antibiotiques, de récupération)
1	pipette de 10 cc
1	tamis 0,050 mm, Ø 20 cm avec équipement pour tamisage sous l'eau

MODE OPERATOIRE	SABLES
	ELIMINATION DE FER ET ALUMINE

- On opère sur les sables extraits, voir la feuille "Extraction des sables".

## I - Elimination du Fer

### Attaque HCl

- Les sables sont placés dans un bécher de 400 cc avec 200 cc d'acide chlorhydrique 6 N (2 l d'acide chlorhydrique concentré + 1,320 l d'eau permutée - bien agiter) - à l'aide d'une baguette de verre, bien agiter les sables.
- Couvrir d'un verre de montre et placer sur bain sable. Chauffer à 90° environ sans bouillir.
- après 4 heures d'attaque, descendre le becher du bain sable. Laisser reposer 1 à 2 heures, puis décanner très soigneusement dans un grand becher.
- faire une deuxième attaque de 4 heures avec 200 cc d'acide chlorhydrique 6 N (après repos d'une  $\frac{1}{2}$  heure, décanner soigneusement la solution acide provenant de la première attaque - s'il y avait un dépôt, le joindre à la deuxième attaque en cours).
- après 4 heures, descendre le bécher du bain sable. Laisser reposer  $\frac{1}{2}$  heure puis décanner comme expliqué pour l'opération précédente.
- opérer de la même façon une troisième attaque à laquelle on joindra éventuellement les éléments lourds ayant échappé à la décantation précédente.
- à la fin de cette troisième attaque, la solution acide doit être presque incolore, sinon on devrait effectuer de la même façon une quatrième attaque.

### Lavages

- on opère une dernière attaque avec 200 cc d'acide chlorhydrique N/20 (150 cc d'acide concentré + 2,850 l d'eau permutée)
- puis un dernier traitement, de la même façon que les attaques, mais avec de l'eau permutée uniquement.
- Si la séparation d'Alumine n'est pas demandée, passer directement au chapitre "Dispersion - Siphonnages".

## II - Elimination de l'Alumine

### Attaque NaOH

Dans le bécher contenant le résidu après le dernier lavage, ajouter 150 cc de lessive de soude 10 N (400g/l).

Bien agiter, couvrir d'un verre de montre et chauffer à 90° environ, sur bain sable.

Après 30 minutes d'attaque, descendre le bécher, laisser bien déposer - décantier avec les mêmes précautions que pour les attaques acides.

Faire un deuxième traitement à la soude, de la même façon.

### Lavages

Après décantation de la deuxième solution sodique, ajouter 200 cc d'eau environ, quelques gouttes de phénolphthaléine, et verser lentement, en agitant, de l'acide chlorhydrique 6 N jusqu'à disparition de la teinte violette. Laisser déposer, décantier et opérer un lavage à l'acide chlorhydrique N/20, suivi d'un lavage à l'eau, comme il est décrit à la fin du chapitre précédent.

## III - Dispersion - Siphonnages

Les sables ainsi lavés sont passés en allonges de sédimentation.

On ajoute 10 cc de dispersant (pyrophosphate utilisé pour les granulométries) et agite 2 heures à l'agitateur mécanique.

On opère alors le "Lavage des Sables" comme il est décrit au chapitre IV du mode opératoire sur la "Séparation de la fraction sableuse" mais en faisant un seul siphonnage après dispersion, suivi d'un deuxième sans dispersant.

## IV - Tamisage 50 $\mu$

Si les sables ont été demandés supérieurs à cette taille, on opère un tamisage sous l'eau d'une durée de 10 minutes, sur l'appareil à tamisages humides.

## V - Récupération des sables

Les sables traités sont alors passés en capsule de porcelaine tarée et séchés 24 heures à 105° puis pesés.

Ils sont ensuite placés dans des flacons à double étiquette (intérieure et extérieure) précisant le numéro d'échantillon et la taille des sables ( $>20\mu$  ou  $>50\mu$ ).





GENERALITES	S O L S
	<u>Tamisages</u>

## Principe

Séparation sur tamis agité mécaniquement. Le temps d'agitation doit être suffisant pour que chaque grain de matière se soit rencontré en position favorable devant le vide d'une maille, et ceci un nombre suffisant de fois.

Le temps de tamisage est limité par les risques d'usure des grains sur les fils du tamis, ce qui modifierait leur taille.

En pratique un matériau suffisamment dur comme les sables, peut être tamisé 12 minutes sans inconvénient, et ce temps est suffisant pour espérer une bonne séparation.

Les échantillons sont placés sur une colonne formée d'une série de tamis, de vide de maille décroissant. Le tamiseur Fritsch que nous utilisons permet d'agiter commodément une colonne composée de 10 tamis de 25 mm de haut - au-delà de ce nombre, quoique le constructeur annonce la possibilité d'arriver à un empilage de 15 tamis, nous préférons opérer en deux fois.

Pour limiter l'effet d'abrasion sur les grains plus petits (qui sont séparés à des intervalles de diamètres plus faibles), nous passons d'abord les échantillons sur une colonne constituée par les plus gros tamis - l'échantillon recueilli en bas de colonne étant passé dans une deuxième opération sur les tamis plus petits.

Les résultats sont exprimés en % du sol séché à 105°.

## Comparaison entre les diverses séries de Tamis

Nous donnons un tableau de comparaison entre les diverses séries de tamis les plus couramment utilisés :

- American Society for Testing material - USA - norme ASTM - E - 11 - 61 (1961) - désignation en n° pour les tamis et en inches pour les passoires.
- Tyler : nombre de vides de maille, sur une longueur d'un pouce anglais (25,4 mm) - désignation en Mesch.
- Ancienne série Prolabo : nombre de vides de maille sur une longueur d'un pouce français (27 mm). Cette série a été abandonnée, mais il rest souvent des tamis dans les laboratoires.
- AFNOR - norme NF x 11 - 501 (octobre 68). Série établie selon une progression géométrique de raison  $\sqrt[4]{2}$ , ayant pour base le tamis d'ouverture de maille de 1 mm.
- Deutsche Normen - DIN - 4 188 - (1957) désignation par ouverture en mm.

- British Standard Institution - BS - 410 (1943)  
désignation en n°.
- Unificazione Italiana - UNI - 2 332 (1953).
- Gost - 3 584 - 53 - (1953) - (U.R.S.S.).

TABLEAU DE CORRESPONDANCE  
Séries tamis et passoires

P A S S O I R E S

AFNOR module	Diamètre du trou mm	ASTM inches	AFNOR module	Ø du trou mm	ASTM inches	AFNOR module	Ø du trou. mm	ASTM inches
27	0,50		39	8,00		46	40	
28	0,63			9,52	3/8	47	50	
29	0,80		40	10,00			50,8	2
30	1,00		41	12,50		48	63	
31	1,25			12,70	1/2		63,5	2½
	1,59	1/16		15,90	5/8		76,2	3
32	1,60		42	16,0		49	80	
33	2,00			19,1	3/4		88,9	3½
34	2,50		43	20,0		50	100	
35	3,15			22,2	7/8		101,6	4
	3,17	1/8	44	25,0			127	5
36	4,00			25,4	1		152,4	6
37	5,00		45	31,5			203,2	8
38	6,30			31,7	1 1/4			
	6,35	1/4		38,1	1 1/2			

T A M I S

<u>FRANCE</u>	<u>FRANCE</u>	<u>ALLEMAGNE</u>	<u>ANGLETERRE</u>	Vide	<u>ITALIE</u>	<u>URSS</u>	<u>USA</u>	<u>USA</u>
AFNOR	Prolabo	DIN	BS	de	UNI	GOST	Tyler	ASTM
module	ancienn série n°	mm	n°	maille en mm	mm	dési- gnation	mesch	n°
				0,037				400
				0,038			400	
17		0,040		0,040	0,040	004		
				0,043				325
			350	0,044			325	
		0,045		0,045		0045		
18	300	0,050		0,050	0,050	005		
			300	0,053			270	270
		0,056		0,056		0056		
	250			0,058				
				0,061			250	
19		0,063		0,063	0,063	0063		230
			240	0,064				
		0,071		0,071		0071		
				0,074			200	200
	200			0,075	0,075			
			200	0,076				
20		0,08		0,080	0,08	008		
			170	0,089			170	170
		0,09		0,090	0,09	009		
21	150	0,1		0,100	0,1	01		
			150	0,104			150	
				0,105				140
				0,106	0,106			
				0,112		01.12		
			120	0,124			115	
22		0,125		0,125	0,125	0125		120
				0,140		014		
				0,147			100	
				0,149				100
				0,150	0,15			
			100	0,152				
23	100	0,16		0,160	0,16	016		
				0,175			80	
				0,177				80
			85	0,178				
				0,180	0,18	018		
	80			0,190				
24		0,2		0,200	0,2	02		
				0,208			65	
				0,210				70
			72	0,211				
				0,212				
				0,224		0224		
				0,246			60	

<u>FRANCE</u>	<u>FRANCE</u>	<u>ALLEMA--</u>	<u>ANGLE-</u>	Vide	<u>ITALIE</u>	<u>URSS</u>	<u>USA</u>	<u>USA</u>
AFNOR	PROLABO	GNE	TERRE	de	UNI	GOST	Tyler	ASTM
module	ancienn série	DIN	BS	maille				
	n°	mm	n°	en mm	mm	dési- gnation	mesch	n°
25		0,25		0,250	0,25	025		60
			60	0,251				
				0,280		028		
	60			0,290				
			52	0,295			48	
				0,297				50
				0,300	0,3			
26		0,315		0,315	0,315	0315		
				0,351			42	
			44	0,353				45
				0,354				
				0,355	0,355	0355		
27	45	0,4		0,400	0,4	04		
				0,417			35	
				0,420				40
			36	0,422				
	40			0,425	0,425			
				0,450		045		
				0,495			32	
28		0,5	30	0,500	0,5	05		35
				0,560		056		
				0,589			28	
				0,595				30
			25	0,599				
				0,600	0,6			
	30			0,620				
29		0,63		0,630	0,63	063		
			22	0,699				
				0,700		07		
				0,701			24	
				0,707				25
				0,710	0,71			
				0,750	0,75			
	25			0,760				
30		0,8		0,800	0,8	08		
				0,833			20	
				0,841				20
				0,850	0,85			
			18	0,853				
				0,900		09		
	20			0,990				
				0,991			16	
31		1		1,000		1		18
			16	1,003				
				1,168			14	

<u>FRANCE</u>	<u>FRANCE</u>	<u>ALLEMA-</u> <u>GNE</u>	<u>ANGLE-</u> <u>TERRE</u>	Vide de maille	<u>ITALIE</u>	<u>URSS</u>	<u>USA</u>	<u>USA</u>
AFNOR	PROLABO ancienne série	DIN	BS		UNI	GOST	Tyler	ASTM
module	n°	mm	n°	en mm	mm	dési- gnation	mesch	n°
				1,180	1,18			
				1,190			1	16
			14	1,204				
32		1,25		1,250	1,25	1,25		
	16			1,300				
				1,397			12	
				1,400	1,4			
			12	1,405				
				1,410				14
33	13	1,6		1,600	1,6	1,6		
				1,651			10	
			10	1,676				
				1,680				12
				1,981			9	
34		2		2,000	2	2		10
			8	2,057				
	10			2,080				
				2,360	2,36			
				2,362			8	
				2,380				8
			7	2,411				
35		2,5		2,500	2,5	2,5		
	8			2,670				
				2,794			7	
				2,800	2,8			
			6	2,812				
				2,830				7
	7			3,000				
36		3,15		3,150	3,15			
				3,327			6	
				3,350	3,35			
			5	3,353				
				3,360				6
				3,962			5	
37	5,5	4		4,000	4			5
				4,699			4	
				4,760				
38	4,5	5		5,000				
				5,613			3½	
				5,660				3½

MODE OPERATOIRE	S O L S
	<u>Tamisages</u>

Méthode adoptée pour les tamisages de Sables  
destinés à la Section de Géographie - physique

### I - Séparation des Sables

- Prélever environ 250 g de terre fine (passoire à trous ronds  $\emptyset$  2,5 mm)
- Sécher 24 heures à 105°
- Peser 200 g de terr. séchée et suivre le mode opératoire "séparation des sables 50<sup>u</sup>".

### II - Tamisages

- Cette séparation effectuée et les sables ayant été pesés;
- préparer deux colonnes de tamis composées :

1ère colonne : tamis de 1,600 mm  
1,250  
1,000  
0,800  
0,630  
0,500  
0,400  
0,315  
boîte de fond

2ème colonne : tamis de 0,250 mm  
0,200  
0,160  
0,125  
0,100  
0,080  
0,063  
boîte de fond

- passer les sables récupérés sur la 1ère colonne de tamis
- couvrir et placer sur la tamiseuse durant 12 minutes (intensité 50)
- après 12 minutes de tamisage, déboîter le fond de la colonne et passer les sables contenus sur le haut de la 2ème colonne.
- cette deuxième colonne est placée sur la tamiseuse et agitée de la même façon que précédemment.

### III - Récupérations et pesées des fractions

- passer les sables retenus sur le premier tamis de la première colonne (1,600 mm) dans une capsule tarée.
- retourner le tamis sur une feuille de papier propre et tapoter l'envers de la toile avec un petit pinceau à poils raides.
- de cette façon tous les grains coincés dans les mailles sont détachés, ils sont récupérés sur le papier et joints, dans la capsule tarée, à ceux qui étaient sur le tamis.
- vérifier que tous les sables ont été récupérés
- peser
- noter les poids dans la colonne  $> 1\ 600\ \mu$  de la feuille d'analyse. Opérer de la même façon pour les tamis des deux colonnes. Les sables recueillis dans la boîte de fond de la 2ème colonne sont notés dans la colonne  $> 50\ \mu$  de la feuille d'analyse.
- placer en flacons munis d'une double étiquette, intérieure et extérieure, les sables des fractions :
  - $> 1,600,$   $> 1,250,$   $> 0,800,$   $> 0,630,$   $> 0,500,$
  - $> 0,400,$   $> 0,315,$   $> 0,250,$   $> 0,200.$

# Sables

opérateur

Nom:

Visa:

le .....

2  
3  
4

## Tamisages

Commencé

le .....

Terminé

le .....

Vérifié

(Visa)

Retenue

d'activité



Nombre

d'échantillons

No	Prise d'échantillon	Poids net x 100 P.E. g	Fractions Granulométriques																Totaux Lateraux
			> 1600 $\mu$	> 1250 $\mu$	> 1000 $\mu$	> 800 $\mu$	> 630 $\mu$	> 500 $\mu$	> 400 $\mu$	> 315 $\mu$	> 250 $\mu$	> 200 $\mu$	> 160 $\mu$	> 125 $\mu$	> 100 $\mu$	> 80 $\mu$	> 63 $\mu$	> 50 $\mu$	
60		poids																	
		tare																	
		poids net																	
		%																	
		poids																	
		tare																	
		poids net																	
		%																	
		poids																	
		tare																	
		poids net																	
		%																	
		poids																	
		tare																	
		poids net																	
		%																	
20		poids																	
		tare																	
		poids net																	
		%																	

Conserver en flacons les fractions : > 1600, 1250, 1000, 800, 630, 500, 400, 315, 250 et 200  $\mu$

A-  
200





### CHAPITRE III

#### STRUCTURE DES SOLS

- Stabilité Structurale
- Perméabilité
- % d'agréats

GENERALITES	Sols
	Indice de Stabilité Structurale (I.S.)

## PRINCIPE

L'indice de stabilité structurale (I.S.) est déterminé grâce à 3 facteurs :

- le pourcentage d'agrégats stables
- la teneur en argile + limon
- la teneur en sables grossiers

qui permettent d'aboutir à la formule

$$IS = \frac{A + L}{\text{Agrégats} - 0,9 \text{ des sables grossiers}}$$

-les agrégats sont déterminés de 3 façons et l'on prend la moyenne des chiffres obtenus =

1e- à l'eau

2e- après traitement à l'alcool qui a un effet "protecteur" sur les structures.

3e- après traitement au benzène qui a un effet "sensibilisateur" sur les structures.

-la teneur en argile + limon est déterminée sur la suspension obtenue après traitement au benzène (qui doit être la plus riche)

-les sables sont déterminés sur l'ensemble des agrégats.

Précision + 0,001

Reproductivité des résultats

Des mesures effectuées à intervalles de 1 mois sur 4 échantillons différents ont donné :

<u>Echantillon</u>	<u>IS</u> (moyenne s mesures)	<u>Ecart type</u>
X	0,14	0,03
V	0,07	0,06
Z	0,31	0,04
W	0,30	0,06

## Rendement

-un opérateur bien entraîné peut effectuer 3 à 4 séries de 10 mesures par semaine -

-les mesures sont effectuées en double, à une semaine d'intervalle - les contrôles (3e mesure) sont de 5% en moyenne.

-le rendement effectif de ce poste d'analyse est donc de 14,25 à 19 échantillons par semaine -

PRODUITS : Alcool ethylique 95° ..... 11 l  
 Benzène pur cristalisable ..... 11 l  
 Pyrophosphate de Sodium ..... 1,5 kg  
 Eau oxygenée technique ..... 20 kg  
 Ammoniaque ..... 0,5 l

MATERIEL : Pipette Robinson de 20 cc ..... 1  
 Eprouvettes graduées de 10 cc ..... 4  
 " " de 20 cc ..... 1  
 Bechers forme basse de 250 cc ..... 30  
 " " de 400 cc ..... 10  
 Verres de montre Ø 80 mm ..... 30  
 " " Ø 100 mm ..... 10  
 Capsules porcelaine émaillée, fond plat, à bec,  
 Ø 50 mm = ..... 80  
 Ø 125 mm = ..... 1  
 Cristalliseur Ø 170 mm h = 90 mm ..... 1  
 Erlen de 750 cc étroite ouverture ..... 1  
 Allonges à sédimentation de 1000 cc ..... 11  
 Bouchons caoutchouc n° 42 ..... 11  
 n° 28 ..... 1  
 Tamis n° 24 toile inox (maille de 0,2 mm)  
 diamètre 10 cm - profondeur 6 cm ..... 1  
 Boîtes à tare forme basse de Ø 50 mm ..... 22

METHODE DE TRAVAIL	S O L S
	Stabilité structurale (Is)

- On opère sur l'échantillon "pour Structure" préparé par tamisage sur maille carrée de 2 mm.

### 1 - Prélèvement

La totalité de l'échantillon est étalée dans un plateau émaillé de 30 x 40 cm. La terre est alors mélangée, avec les doigts, suivant la longueur et la largeur du plateau. Les parties rejetées sur les bords étant à chaque fois ramenées sur le Centre - on mélange jusqu'à obtenir une couche bien homogène tant en surface qu'en profondeur.

Le prélèvement est alors opéré par points, sur toute l'épaisseur de la couche, en suivant les diagonales et médianes.

### 2 - Pesée

Pour chaque échantillon peser 3 prises de 10 g qui sont placées dans des béciers de 250 cc marqués du n° d'échantillon et des lettres A,B,E - on pèse tous les échantillons qui doivent être traités dans la journée (chaque groupe de 2 échantillons (6 béciers) demandera 1h. de travail) - les recouvrir aussitôt d'un verre de montre.

### 3 - Traitement

- Disposer en ligne sur la paillassse 2 échantillons (6 béciers) entourer chaque échantillon (Bécher A,B,E) d'un trait au crayon gras et marquer sous ces encadrements les chiffres 1 et 2.
- Placer devant soi la minuterie et le tableau de minutage des opérations (Voir p. 216)
- Disposer à proximité :
  - Flacon d'alcool et éprouvette de 10 cc
  - Flacon de benzène et éprouvette de 10 cc
  - 2 bouteilles de 1 l. d'eau permutée
  - Pissette d'eau permutée
  - Un erlen de 750, (avec bouchon) sur lequel on a marqué un trait de repère à 300 cc
  - 1 erlen de 1 l. marqué d'un repère avec un tamis n° 24 de 10 cm de diamètre
  - 2 allonges à sédimentation de 1 l. marquées aux n° des échantillons
  - 1 capsule de diamètre 125 mm

- 6 capsules de porcelaine de diamètre 50 mm marquées aux numéros des échantillons et des lettres A,B,E.

- Etaler le sol en couche uniforme au fond des béciers en secouant à la main (légèrement)

- Mettre la minuterie en route, l'aiguille étant sur le zéro.

- Opérer alors en suivant strictement le tableau dans l'ordre des temps et des colonnes.

- L'alcool ou le benzène doivent être ajoutés avec ménagements, en faisant couler lentement le liquide le long de la paroi du bécier.

- L'eau est ajoutée rapidement, sans précautions.

- Pendant toutes ces opérations les béciers ne doivent pas être bougés.

#### 4 - Agitation - Tamisage

Les opérations doivent être faites très soigneusement et très rapidement - arrivé au temps 30, prendre le bécier indiqué sur le tableau (1 E), transvaser son contenu dans l'erlen de 750 cc qui avait été préparé, le jet de pissette destiné à entraîner la terre dans l'erlen ne doit jamais être dirigé sur la terre mais sur la paroi libre du bécier - ajouter de l'eau dans l'erlen jusqu'à atteindre le trait repère de 300 cc boucher - agiter 20 fois à la main, par retournement, avec le maximum d'énergie, (20 mouvements aller et 20 mouvements retour).

- Faire passer alors l'échantillon sur le tamis placé dans le cristalliseur en s'aidant d'un jet de pissette, toujours avec précautions et sans détruire les agrégats avec le jet. Pour cette opération le cristalliseur est placé sur le plateau mobile déporté sur le côté de l'appareil de FEODOROFF, dont la griffe est au point mort haut.

- On amène le niveau de l'eau au repère marqué sur le cristalliseur en versant de l'eau sur l'extérieur du tamis.

- On tape le tamis sur le fond du cristalliseur afin de chasser les bulles d'air pouvant être retenues sous la toile.

- On replace le plateau mobile dans l'axe de l'appareil et on accroche le tamis à la griffe en veillant à ce que la toile reste toujours immergée. (sinon on doit recommencer à chasser l'air).

Tamisage en donnant 30 coups de manivelle en 30 secondes bien régulièrement. Le tamisage commence par un mouvement de plongée et on marque un arrêt au point mort haut. Le tamis doit froter le cristalliseur à chaque passage au point bas.

- décrocher le tamis et le poser sur le fond du cristallisateur - déporter le plateau mobile sur le côté - retourner le tamis au-dessus de la capsule de 125 mm de diamètre et y recueillir les agrégats d'un jet de pissette. Terminer en donnant un coup de jet circulaire à l'intérieur du tamis renversé. Décanter l'eau claire de la capsule et passer les agrégats dans la boîte à tare numérotée.

- Pour les échantillons traités à l'eau ou à l'alcool jeter le liquide de tamisage et décantation.

- Pour les échantillons traités au benzène transvaser le liquide de tamisage (cristallisateur) et de décantation (capsule) dans une allonge marquée au numéro de l'échantillon.

- Dans tous les cas le cristallisateur et le tamis sont replacés sur le plateau mobile de l'appareil de FEODOROFF et l'on ajoute de l'eau jusqu'à hauteur de la toile.

- La boîte à tare contenant les agrégats est, après décantation la plus complète possible, placée dans une étuve à 105°

- L'ensemble des opérations Agitation-Tamisage, passage dans la boîte à tare, ne doit pas excéder 3 minutes 1/2 à 4 minutes.

#### 5 - Pesée des agrégats

Après 24 h d'étuve à 105° les agrégats sont passés sur le plateau de la balance et pesés à 1 mg près - les poids exprimés en g sont inscrits dans la case correspondante de la feuille de travail après pesée les trois agrégats d'un même échantillon (A,B,E) sont réunis dans un bécher de 400 cc marqué au n° de l'échantillon - ils serviront à la détermination des sables grossiers.

#### 6 - Prélèvement Argile + Limon maximum

Lorsque la série de traitements - Tamisages est terminée, prendre les 10 allonges contenant la suspension récupérée après les traitements au benzène - ajouter une allonge contenant un litre d'eau permutée, qui servira de témoin - ajouter dans chaque allonge la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume à 1 l. - agiter par un retournement.

- Disposer les allonges en ligne sur la paillasse

- Placer devant chacune une capsule de porcelaine numérotée et tarée après séchage à 105° (La tare est à inscrire sur la feuille de travail dans la case correspondante)

STABILITE STRUCTURALE - MINUTAGE DU TRAITEMENT

Temps en minutes	Ajouter 10 cc d'alcool dans bécher N°	Ajouter 10cc de Benzène dans bécher N°	Remplir d'eau le bécher N°	Agitation et Tamisage sur contenu bécher N°
0	1 A		1 E	
5		1 B	1 A	
10			1 B	
15	2 A		2 E	
20		2 B	2 A	
25			2 B	
30				1 E
35				1 A
40				1 B
45				2 E
50				2 A
55				2 B



- Mesurer la température des suspensions et se rapporter au tableau ci-dessous pour déterminer le temps de chute pour 10 cm

Tableau des temps de chute

Température d° C	Temps min. sec.	Température d° C	Temps min. sec.
20	4,48	28	3,59
21	4,41	29	3,54
22	4,34	30	3,48
23	4,28	31	3,42
24	4,22	32	3,36
25	4,15	33	3,30
26	4,10	34	3,23
27	4,04	35	3,18

- Agiter l'allonge par 6 retournements lents
- Poser l'allonge
- Ajouter 10 cc de dispersant (Pyrophosphate utilisé pour les granulométries)
- Faire un retournement et poser l'allonge en déclanchant le chronomètre.
- Au bout du temps de chute déterminé prélever à la pipette Robinson 20 cc de suspension à 10 cm de profondeur, et recueillir cette solution dans la capsule tarée correspondante
- Les capsules sont mises à l'étuve à 105° pendant 24 h puis pesée au milligramme près - les poids sont notés sur la feuille d'analyse, colonne i.

Pour chaque série faire un blanc en mettant dans une allonge 10 cc de dispersant, compléter à 1 litre avec eau permutée, prélever 20 cc à la pipette Robinson (comme pour les échantillons) - ceci est noté dans la colonne "blanc" de la feuille d'analyses.

#### Vérification de la pipette Robinson

Tous les 50 échantillons vérifier la pipette de la façon suivante :

tarer 3 béchers de 50 cc bien secs - prélever avec la pipette 3 fois 20 cc d'eau permutée qui sont placés dans les 3 béchers - peser aussitôt.

Ces 3 prélèvements ne doivent pas différer de  $\pm 25$  mg.

La moyenne des 3 chiffres, exprimée en g. est portée dans la colonne A+L, vol. prélèvement.

## 7- Sables Grossiers

Dans les béchers contenant les agrégats recueillis après la pesée (5) on ajoute 10 cc d'eau oxygénée à 110 Vol.

- Laisser en contact 5 minutes, puis ajouter 20 cc d'eau permutée - agiter - couvrir d'un verre de montre et laisser en contact 1 h. environ (jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de mousse et que le liquide surnageant soit clair, si nécessaire ajouter à nouveau de l'eau oxygénée).

- Ajouter 2 gouttes d'ammoniaque et faire bouillir quelques minutes sur le bain sable pour détruire l'excès d'eau oxygénée.

- Passer le tout dans un erlen de 750 cc, ajouter 10cc de pyrophosphate de Sodium -(dispersant utilisé pour les granulométries) et agiter violemment à la main par 20 retournements.

- Passer le tout sur un tamis n° 24 de 10 cm de diamètre (celui qui a servi au tamisage des agrégats) - Laver sous un filet d'eau courante, ne pas frotter avec les doigts.

- Si les sables ne paraissent pas bien se laver, passer à nouveau en erlen et recommencer l'agitation avec du dispersant.

- D'un jet de pissette passer les sables lavés dans une capsule de 50 mm de diamètre numérotée.

- Sécher 24 h à l'étuve à 105° et peser à 10 mg près - noter le poids dans la case : Sables grossiers de la feuille de travail.

[illegible]

Nº  
Labo.

P.E.

10x10

de.../...de...ä...h...--

[illegible][illegible][illegible]

செய்தல்

A.+L. sur pré-traitement au benzène

[illegible]

№  
labo.

## Traitement des sables grossiers

Attaque	no rech.	Tonnage	no caps.	Tare co (J)	Séchage	Poids Sec co (K)
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						

CALCULS	% ADD
---------	-------

[illegible]

42

[illegible]

GENERALITES	S O L S
	<u>Agrégats</u>

### Principe

Séparer, par tamisage sous l'eau, les agrégats de taille  $> 100/\mu$ , après traitement "sensibilisateur" au benzène.

Ces agrégats sont ensuite détruits par une attaque à l'eau oxygénée. Les sables fins et grossiers qui les accompagnent sont alors récupérés et pesés pour être déduits du poids des agrégats.

### Répétabilité

Deux échantillons de teneurs très différentes en agrégats ont été traités à plusieurs jours d'intervalle.

On a obtenu :

échantillon x : teneur moyenne = 15,1 % écart type = 1,5

échantillon W : " " = 52,5 % " " = 4,2

### Rendement

Un opérateur peut effectuer 5 séries de 14 échantillons par semaine.

Ces déterminations sont effectuées en double, avec un intervalle minimum d'une semaine entre les deux. Les résultats ne doivent pas différer de plus de 10 %. Dans ce cas on refait une troisième opération.

Ceci réduit le rendement effectif à 31 échantillons par semaine.

### Produits et matériel nécessaires pour 1 000 déterminations (soit 450 échantillons)

#### Produits

Benzène pur cristallisable .....	11 l
Pyrophosphate de Sodium .....	1,5 Kg
Eau oxygénée 110 vol. technique .....	20 Kg
Ammoniaque .....	0,5 l

#### Matériel

Eprouvette graduée de 10 cc .....	1
" " de 20 cc .....	1
Béchers forme basse de 250 cc .....	30
Erlen de 750 cc à large ouverture .....	1
" de 350 cc " " " .....	1
Bouchon caoutchouc n° 28 .....	1
Capsules porcelaine émaillée à bec, .....	30
fond plat, Ø 50 mm	

Cristalliseur Ø 170 mm, h : 90 mm .....	1
Tamis toile inox, 10 cm de Ø, profondeur 6 cm AFNOR module 21 .....	1
Boîtes à tare forme basse Ø 50 mm .....	50
Verres de montre Ø 80 mm . .....	30

Méthode d'analyse	SOLS
	Détermination du % d'agregats

# I - SEPARATION DE L'ENSEMBLE AGREGATS - SABLES

- préparer le matériel nécessaire:
- 7 bechers de 250 cc forme basse , numérotés de 1 à 7, avec verres de montres correspondants
- une minuterie
- une pissette d'eau
- un becher de 250 cc contenant 220 cc d'eau permutée
- une éprouvette de 10 cc
- un flacon de benzène
- un erlen de 750 à large ouverture, fermé d'un bouchon et portant un trait de repère au volume 300 cc
- la machine à tamiser équipée d'un tamis de 100  $\mu$  (différent de celui utilisé habituellement pour les I.S) - avec une capsule d'eau en dessous, le tamis réglé et débarassé de toutes bulles d'air en dessous de la toile
- un dessiccateur contenant 7 capsules tarées ( de 50 cc environ) et numérotées
- peser 10 g de sol, prélevé avec les précautions habituelles et les placer dans les bechers de 250 cc - étaler sur le fond du becher en une couche uniforme -préparer ainsi une série de 7 échantillons
- mettre la minuterie en marche
- verser 10 cc de benzène dans le becher n° 1 en faisant couler le liquide sur les parois du verre - ne plus toucher le becher
- recouvrir d'un verre de montre
- attendre que la minuterie soit sur le chiffre 5 (5 minutes)
- verser de la première façon du benzène dans le becher n° 2, couvrir d'un verre de montre et aussitôt après verser rapidement les 220 cc d'eau permutée préparés dans le becher n° 1.

.../...

- préparer un nouveau volume de 220 cc d'eau permutée
- suivre strictement l'ordre des opérations minutées sur le tableau suivant jusqu'à ce que les 7 échantillons aient subi le traitement au benzène durant 5 minutes et le trempage à l'eau durant 30 minutes.

Quand la minuterie est sur 35 ; remplir le becher n° 7 d'eau (comme indiqué par le tableau) puis, très rapidement, passer le contenu du becher n° 1 dans l'erlen, d'un jet de pissette entraîner toute la terre - Attention : le jet de pissette doit être dirigé sur les parois du becher mais jamais sur la terre

- Ajouter de l'eau dans l'erlen jusqu'au trait de repère 300 cc ; boucher et agiter à la main par retournements : opérer 20 retournements (20 allers et 20 retours)

- Faire passer le contenu de l'erlen sur le tamis, bien rincer avec les mêmes précautions que ci-dessus

- Agiter le tamis en donnant 20 tours de manivelle

- D'un jet de pissette passer le sable et les agrégats retenus sur le tamis dans une capsule tarée

L'ensemble de ces opérations

- Agitation

- Tamisage

- Passage en capsule, doit durer moins de 5 minutes

Temps	+ 10 cc benzène	+ cau	Agitation Tamisage
0	1		
5	2	1	
10	3	2	
15	4	3	
20	5	4	
25	6	5	
30	7	6	
35		7	1
40			2
45			3
50			4
55			5
0			6
5			7



- noter toutes indications sur la feuille d'analyse
- les capsules, contenant sables et agrégats, sont séchées durant 24 heures dans l'étuve à 105 ° c.
  - retirer les capsules de l'étuve, laisser refroidir 30 mn. dans un dessiccateur, puis peser et noter les poids dans la colonne (C) de la feuille d'analyse.

## II - SEPARATION DES SABLES

- Les sables et agrégats une fois posés sont passés dans des bechers de 250 cc forme basse, numérotés du n° Labo de l'échantillon.
  - Verser alors dans chaque becher 10 cc d'eau oxygénée à 110 vol.
  - Laisser en contact 5 minutes, puis ajouter 20 cc d'eau permutée; agiter ; couvrir d'un verre de montre, et laisser en contact 1 h environ (jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de mousses, et que le liquide surnageant soit clair, si nécessaire ajouter à nouveau de l'eau oxygénée).
  - Ajouter 2 gouttes d'ammoniaque et faire bouillir quelques minutes sur le bain sable jusqu'à destruction de l'eau oxygénée ( on ne doit plus avoir de dégagement gazeux ).
  - passer le tout dans un erlen de 350 cc, jaugé à 150 cc env., puis 10 cc de solution de KCL à 225 g/l. Ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge.
  - Agiter violemment par 20 retournements ( à la main )
  - Passer le tout sur un tamis de 100 /<sup>u</sup> (celui qui a servi à la 1<sup>ere</sup> opération ) disposé sous un filet d'eau courante, laver abondamment jusqu'à obtenir des sables bien propres.
- Si on n'obtient pas ce résultat, il faudrait faire une nouvelle agitation avec du dispersant.
- D'un jet de pissette, passer les sables retenus sur le tamis dans une capsule numérotée et tarée.
  - Sécher 24 h à l'étuve à 105°.
  - Peser la capsule contenant les sables et noter le poids sur la feuille d'analyse (colonne e ).

Sols

Nom :

Visa :

Le :

Agrégats

Commencé

Terminé

Vérifié

Relevé  
d'activitéNombre  
d'échant.

Le :

Le :

(Visa)

N° bo	N° bochers	P.E. g (a)	Agrégats + Sable grossier					Séparation Sable grossier					Calculs			Agrég. % $\frac{b \times 10}{a}$		
			Traités Tamisage	N° capsule	Tare capsule (b)	Séchage	Capsule + Agrégats (c) Sables	gitt. H <sub>2</sub> O	dist. H <sub>2</sub> O	Séparation	N° Caps.	Tare capsule (d)	Séchage	Capsule sabl. gross. (e)	c-b = f		e-d = g	f-g = h
88	1																	
	2																	
	3																	
	4																	
	5																	
	6																	
	7																	
	8																	
	9																	
	10																	
	11																	
	12																	
	13																	
	14																	

GENERALITES	S O L S
	Perméabilité (Indice de Henin )

## PRINCIPE

Détermination du coefficient K de la loi de Darcy :

$$K = \frac{Q \times I}{h \times S}$$

Q = débit

I = hauteur de la colonne de terre

h = charge

S = surface

L'échantillon placé dans un tube de verre, sur un lit de gravier est imbibé d'eau à mesure de sa mise en place. Il est mis ensuite sous une charge d'eau constante. La mesure de débit s'effectue sur une durée de 1 h. après que l'équilibre soit atteint.

## PRECISION

Dans les conditions où nous opérons :

- pesée de l'échantillon faite sur une balance Metter P 1200 de précision  $\pm 10$  mg
- mesure du débit Q est effectué avec une éprouvette graduée dont le volume total est choisi le plus proche possible de la quantité à mesurer ( 10, 50, 100, 250, 500 ou 1000 cc) et dont la précision est de 0,1 %.
- tubes utilisés d'un diamètre de 32,2 mm  $\pm 0,7$  mm ( dimension et tolérance indiquées par le fabricant comme étant les plus faciles à obtenir ). Sur une perméabilité K = 10, l'imprécision due à la section du tube est de  $\pm 0,135$  .

nous pouvons espérer une précision de 4,5 %.

## REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

Malgré toutes les précautions, en particulier lors du garnissage des tubes, les résultats obtenus sur un même échantillon

peuvent être très différents, principalement sur les sols sableux de la Basse Côte.

Nous effectuons 2 mesures à une semaine d'intervalle et prenons la moyenne des 2 résultats si l'écart est  $\leq 15\%$  du chiffre le plus fort. Si cet écart est trop grand, la mesure est effectuée une 3<sup>ème</sup> fois et une 4<sup>ème</sup> fois si nécessaire. Lorsque 4 chiffres ont été obtenus sans que l'écart entre 2 résultats soit inférieur à 15 %, nous arrêtons les contrôles et donnons les 4 chiffres obtenus.

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 20 mesures par jour et 10 le samedi matin ce qui, compte tenu de 20 % de contrôles permet un rendement effectif de 44 échantillons par semaine.

### MATERIEL NECESSAIRE POUR 1000 MESURES A CETTE CADENCE

- 1 plateau émaillé 30 x 40 cm
- 20 plateaux de prélèvement -raviers- 15,5 x 10 cm
- 3 verres de montre  $\phi$  150 mm
- 20 tubes de perméabilité L = 160  $\phi$  mm 32,2 mm + 0,7 mm avec rebord large ( 8 mm ) à une extrémité
- 50 bracelets de caoutchouc
- 50 cm tulle ( toile moustiquaire )
- 15 bechers forme haute de 800 cc
- 1 éprouvette graduée de 10 cc
- " " 50 cc
- " " 100 cc
- " " 250 cc
- " " 500 cc
- " " 1000 cc

METHODE DE TRAVAIL	SOLS
	Perméabilité

- Cette détermination est effectuée sur l'échantillon "pour structure" passé au tamis à maille carrée de 2 mm.

- Etaler la totalité de l'échantillon dans un plateau émaillé de 30 x 40 cm - mélanger cette terre avec les doigts dans les sens longueur et largeur, avec précautions pour ne pas détruire les agrégats, jusqu'à ce que la surface paraisse bien homogène. Prélever alors sur toute l'épaisseur de la couche en suivant les diagonales et les médianes.

### MODE OPERATOIRE

1. Peser 50 g. de sol. Disposer cette terre sur un grand verre de montre, l'égaliser, la diviser en 5 parts à partir du centre.

- Le tube garni de graviers jusqu'au repère marqué est placé dans un becher de 250 cc, forme haute et on amène le niveau d'eau environ 1,5 cm au-dessus du niveau de graviers.

2. Remplissage des tubes

- Remplir le tube avec la terre en 5 fractions successives. Laisser tomber la première fraction au centre du tube aussi régulièrement que possible : les particules tombent dans l'eau. Egaliser alors le niveau de terre par deux mouvements de rotation du tube.

- Avant de verser pareillement la 2ième fraction, amener le niveau de l'eau 2 cm au-dessus du niveau de la terre, en versant l'eau dans le tube avec précaution, pour éviter tout tourbillon : ajuster alors au même niveau l'eau du becher à l'extérieur du tube et, avant de verser la 2ième fraction de terre, égaliser à nouveau le contenu du tube par 2 rotations, et ainsi de suite pour les 5 fractions.

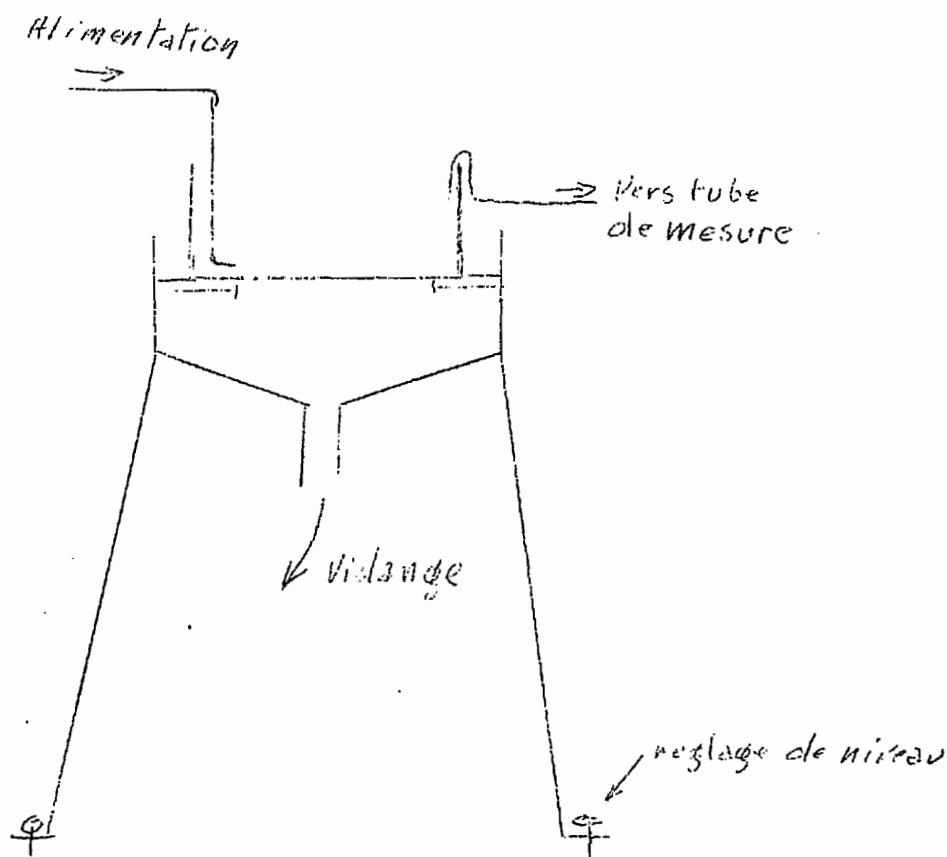
- L'éprouvette ainsi préparée ne doit pas présenter d'anneaux sinon recommencer le garnissage.

3. Filtration

- Remplir d'eau les tubes ainsi préparés jusqu'à 1 cm du bord supérieur. Les placer sur une rampe.

- Alimenter chaque tube par un siphon relié à un cristallisateur où l'eau est maintenue à niveau constant par circulation d'eau (voir croquis).

- Régler le tube en hauteur de manière à ce que le niveau d'eau se maintienne au trait supérieur du tube correspondant à 14,5 cm .
- On estime qu'au bout de 10 minutes, l'équilibre est établi. Commencer alors à recueillir l'eau en notant le temps.
- Surveiller le niveau et recueillir l'eau pendant 1 heure. Mesurer le volume écoulé avec une éprouvette. (La taille de celle-ci étant choisie d'après le volume à mesurer ).
- Mesurer la hauteur de la colonne de terre = distance du niveau supérieur de la terre à son niveau inférieur/au trait ajusté du tube.
- Noter ces deux chiffres sur la feuille de travail.





## CHAPITRE IV

### DETERMINATION DE LA DENSITE

#### Densité réelle

- méthode au pycnomètre
- méthode par poussée

#### Densité apparente

- après enrobage de paraffine

#### Porosité

- par absorption de pétrole

#### Densité apparente des mottes humides

#### Densité d'un liquide



GENERALITES	SOLS OU ROCHES
	Densité réelle méthode au pycnomètre

### Principe

L'échantillon est placé dans une fiole jaugée, à moitié remplie d'eau bouillie - après dégazage sous vide, le flacon est rempli d'eau et pesé. La différence de poids avec celui du flacon plein d'eau, auquel on ajoute le poids de l'échantillon, indique la quantité d'eau déplacée. Le volume est calculé en tenant compte de la masse spécifique de l'eau à la température de l'opération.

Lorsqu'on opère sur des échantillons de sols renfermant une certaine proportion de matières organiques non humifiées, la méthode est faussée par les matières organiques surnageantes qui obstruent le tube de faible section du pycnomètre. Dans ce cas nous utilisons comme liquide du pétrole de densité 0,79 sur lequel les matières organiques ne flottent pas, mais cela oblige à effectuer pour chaque série au minimum 3 mesures de densité du pétrole.

### Répétabilité

2 échantillons de sols, l'un très organique, l'autre dépourvu de matières organiques, ont été testés 10 fois à plusieurs mois d'intervalle - On a obtenu

Ech<sup>on</sup> x (3,5 % de matières organiques) : D = 2,59 écart type = 0,08

Ech<sup>on</sup> w (éch<sup>on</sup> de profondeur sans matières organiques) : D = 2,75 écart type = 0,03

L'échantillon x a été ensuite déterminé en utilisant du pétrole.  
On a obtenu (sur 11 essais) : D = 2,60 écart type = 0,01

### Rendement

Un opérateur disposant de 5 pycnomètres peut effectuer 10 déterminations par jour.

### Matériel utilisé

Cette opération se pratique dans un pycnomètre ballon de 50 cc environ à col large (solides) fermé par un bouchon rodé surmonté d'un tube de très petit diamètre intérieur. Ce tube est surmonté d'une ampoule et un trait de jauge est tracé à mi-hauteur.

L'ajustement se fait en pompant l'exès de liquide avec un tortillon de papier ou mieux avec une petite seringue hypodermique. Certains pycnomètres ne possèdent pas d'ampoules, le tube capillaire, est coupé en léger biseau à une certaine hauteur, l'ajustage se fait par affleurement. Cela convient mieux pour les liquides visqueux. Le pycnomètre de HUBBARD a un corps cylindrique et une large ouverture qui conviennent fort bien pour les fragments de roches, l'ajustage se fait par affleurement mais son prix est nettement plus élevé.

Le dégazage s'opère fort bien sous une cloche reliée à une trompe à eau. Un robinet à trois voies et un piège doivent être prévus pour éviter les retours d'eau sous la cloche.

!MODE OPERATOIRE!	S O L S - R O C H E S
	Densité réelle

1 - Les échantillons à examiner sont séchés 24 h. à l'étuve à 105°, puis refroidis 1/2 h. au dessiccateur avant le prélèvement.

2 - Un picnomètre de 50 cc environ est soigneusement lavé à l'eau puis à l'alcool et séché à l'étuve à 105° durant 3 h.

ATTENTION Pendant toutes les opérations qui suivront, ne toucher le picnomètre que du bout des doigts, ne jamais le saisir à pleine mains ( pour éviter toute dilatation ).

### 3 - TARAGE DU PICNOMETRE

Sortir de l'étuve, laisser refroidir en dessiccateur durant 1/2 h. Peser : Poids vide.

Remplir le picnomètre d'eau permutée et bouillie prélevée dans un flacon où se trouve un thermomètre.

Placer le bouchon avec de grandes précautions de façon à n'avoir pas de bulle d'air.

Le liquide monte au-dessus du trait de jauge, avec un tortillon de papier filtre enlever l'eau nécessaire de façon à ajuster le liquide au niveau du trait de jauge.

Essuyer très soigneusement l'intérieur du petit entonnoir et l'extérieur de l'appareil avec du papier kleenex.

Noter la température de l'eau utilisée et peser le picnomètre plein d'eau.

### 4 - PRISE D'ESSAI

Vider le picnomètre, bien essuyer le ballon et le peser : ballon vide. Placer à l'intérieur (grâce à un petit entonnoir afin de ne pas déposer de matière sur le rodage) environ 10 à 15 g d'échantillon (voir 1) prélevé par points selon la méthode habituelle. Peser alors le ballon + prise d'essai.

5 - BEGAZAGE

Remplir le ballon environ au  $1/3$  avec de l'eau permutée et bouillie, agiter pour bien humecter. Placer alors le ballon dans une enceinte sous vide à température ambiante. Faire le vide et l'y maintenir pendant  $1/2$  h.

6 - DETERMINATION DU VOLUME

Sortir le ballon du picnomètre de l'enceinte sous vide, le remplir d'eau permutée bouillie à ras bord, sans faire déborder et en prenant soin de ne pas créer de turbulences.

Laisser reposer sinécessaire puis placer le bouchon et ajuster le niveau du liquide comme décrit au paragraphe 3.

Essuyer et peser : ballon + prise d'essai + eau.

## Densité Réelle (au pycnomètre)

Norm =

Visa

Le . . . . .

Nombre  
d'échantillons =

Commencé

Terminé

Verifié  
(visa)

Relevé  
d'activité

7

Nº  
Labo

Sechaga

pycnometre  
N°3

TARAGE

to  
eau

Poids  
pycnometre  
+ eau  
(a)

Poids  
pycnometre  
Vide  
(b)

Poids  
pycnomètre  
Vide + P.E.  
(C)

## MESURE

Degazage	
de	à
h.	h.

Poids  
pycnometre  
+ P.E + eau  
(d)

## CALCULS

$$\begin{array}{l} c - b \\ = e \end{array}$$
$$\alpha + e = f$$
$$f - d = g$$
$$\frac{\Phi}{h} = i$$

Valeur h

Densité  
 $\frac{e}{i}$

### Observation

Masse du litre d'eau à  $t^{\circ}(h) = 19 \text{ à } 23^{\circ} = 0,998 - 24 \text{ à } 27^{\circ} = 0,997 - 28 \text{ à } 30^{\circ} = 0,996 - 31 \text{ à } 33^{\circ} = 0,995 -$

A-67

GENERALITES	ROCHES OU SOLIDES DIVERS
	<u>Densité réelle</u> Méthode par poussée

## PRINCIPE

L'échantillon, préalablement séché, est immergé dans un liquide, de l'eau généralement, et soumis à l'action du vide de façon à remplir de liquide tous les creux. Il est ensuite pesé toujours dans le liquide choisi, puis séché et pesé à l'air. Le volume est déduit de la poussée reçue, compte tenu de la masse spécifique du liquide utilisé.

La pesée dans l'air s'effectue après la pesée dans l'eau car au cours de cette dernière opération des fragments de l'échantillon risquent de se détacher.

### Principaux liquides utilisés

Glycérine	D =	1,264
Eau		1,00
Benzène		0,88
Alcool éthylique		0,79
Pétrole		0,79

## RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer les mesures de 20 échantillons par jour.

## REPETABILITE

Onze mesures ont été effectuées, à plusieurs jours d'intervalle, sur un échantillon de granit. Elles ont donné, pour une masse spécifique moyenne de 3,03, un écart type de 0,01.

## MATERIEL UTILISE

- Balance ASE à fléau d'une portée de 200 g, sensible à 5 mg. L'un des plateaux est remplacé par un cylindre de plomb de même poids et libère un grand espace sous l'extrémité du fléau : 31 cm au dessus du socle de la balance.

- Le dégazage s'effectue sous une cloche reliée à une trompe à eau. Un robinet à trois voies permet de couper le vide sans aspirer d'eau dans la cloche.

- Le séchage se fait à l'étuve, mais lorsqu'il s'agit d'un liquide inflammable un pré-séchage est fait à l'air libre, sous une hotte, à l'aide d'un épi-radiateur.

MODE OPERATOIRE	ROCHES OU SOLIDES DIVERS
	<u>Densité réelle</u> Méthode "par poussée"

### SECHAGE

L'échantillon est séché 24 heures à 105°.

### PRISE D'ESSAI

On prend un morceau de fil métallique très fin et résistant (fil de résistances électriques récupéré sur de vieilles calottes de chauffe-ballon), de longueur suffisante pour attacher l'échantillon à une extrémité; faire une boucle à l'autre extrémité et laisser une distance de 10 cm environ entre les deux.

Peser ce morceau de fil et noter ce poids sur la feuille d'analyse.

### DEGAZAGE

L'échantillon dont la plus grande dimension doit être inférieure à 5 ou 6 cm et le poids compris entre 25 et 100 g, est solidement attaché - puis plongé dans un béccher de 400 cc, rempli plus qu'à moitié d'eau permutée de façon à ce qu'il soit bien recouvert par le liquide. Le béccher est alors placé sous une cloche à vide branchée sur une trompe à eau par l'intermédiaire d'un robinet à 3 voies permettant également de la faire communiquer avec l'atmosphère. Mettre la cloche en communication avec la trompe à eau et faire le vide. Le maintenir tant que des bulles d'air apparaissent à la surface de l'échantillon. Le temps normal de dégazage est de  $\frac{1}{2}$  heure à 1 heure.

Quand cette opération est terminée, tourner le robinet à 3 voies pour faire communiquer la cloche avec l'atmosphère, puis fermer l'écoulement d'eau sur la trompe - (la manoeuvre inverse risquerait d'envoyer parfois de l'eau dans la cloche).

### PESEE DANS L'EAU

Transférer le béccher contenant l'échantillon toujours immergé sur le socle de la balance, le poser sur le support élévateur "Boy" en position haute, accrocher le fil au crochet du fléau.

Descendre lentement le béccher de façon telle que l'échantillon ne touche aucune paroi du béccher, tout en restant immergé.

Effectuer la pesée et noter le poids dans la colonne "pesée dans l'eau".

Placer ensuite un thermomètre dans le béccher et noter la température de l'eau.

### PESEE DANS L'AIR

Tarer un bécher sec, y placer l'échantillon et son fil. Sécher 24 heures à 105° et peser soc dans l'air, sur la même balance, l'échantillon étant suspendu de la même façon. Si des particules s'étaient détachées en cours de séchage, peser l'ensemble bécher plus échantillon.

### SI ON OPERE AVEC UN LIQUIDE AUTRE QUE L'EAU

Opérer strictement de la même façon, mais, en plus, après mesure de la température du liquide effectuer aussitôt une mesure de densité de ce liquide (voir méthode pour la Densité d'un liquide). Cette mesure doit être jointe à la feuille d'analyse.

Avant de mettre l'échantillon à l'étuve, le laisser sécher à l'air, sous épi-radiateur.





! GENERALITES !	! SOLS !
	! Porosité des mottes !

## PRINCIPE

Une motte de terre, après séchage et pesée, est imprégnée de pétrole; cette dernière opération est faite sous vide afin de bien imprégner tous les pores.

Par pesée dans l'air, on détermine le poids de pétrole absorbé, par pesée dans le pétrole, on obtient le volume de la motte.

De ces chiffres on déduit :

$$\text{Porosité} = \frac{\text{Volume du pétrole absorbé} \times 100}{\text{Volume de la motte}}$$

La densité du pétrole, intervenant dans le numérateur et le dénominateur, s'annule : il est donc inutile de la déterminer, mais il est de ce fait nécessaire d'utiliser exactement le même liquide pour l'imprégnation et la détermination du volume.

## REPRODUCTIVITE DES RESULTATS

- Détermination assez aléatoire car il est difficile d'avoir un nombre suffisant de mottes rigoureusement semblables.

- nous sommes partis de 3 échantillons.

Les 2 premiers ont été brisés en 3 mottes

Le 3e a pu être fractionné en 7 mottes

Nous avons obtenu les porosités suivantes :

Echantillon n° 1 (mica/schiste altéré)	44,0 %	écart type 0,70
	44,8 "	
	45,4 "	
Echantillon n° 2 ( granite altéré)	37,1 %	écart type 1,83
	39,8 "	
	40,6 "	
Echantillon n° 3 ( sol ferrallitique remanié)	27,3 %	écart type 3,02
	28,6 "	
	31,8 "	
	28,0 "	
	22,0 "	
	29,5 "	
	29,2 "	

Cet écart type nous semblait représenter plus tot l'hétérogénéité des mottes que la manipulation elle-même.

Pour nous fixer sur la valeur de cette dernière, 3 échantillons ont été traités de la façon habituelle pour déterminer la porosité : puis chauffés  $\frac{1}{2}$  h. dans un four tubulaire à 200°; on a ensuite déterminé à nouveau la porosité.

La même opération a été répétée 9 fois.

L'écart type, calculé pour chacun de ces échantillons est de:

A	-Porosité moyenne	= 48,88	Ecart type	= 1,99
B	"	"	= 49,03	" " = 1,25
C	"	"	= 46,31	" " = 2,55

Après les mesures de porosité, ces mêmes échantillons ont été enrobés de paraffine et la densité apparente déterminée. Les échantillons ont ensuite été débarassés de la paraffine par immersion dans le pétrole à 70°, essuyés et un nouvel enrobage a été réalisé pour permettre une nouvelle détermination de la densité apparente. L'opération a été répétée 9 fois, ce qui a donné 3 séries de 10 chiffres. d'après lesquels on a calculé l'écart type :

A	-Densité apparente moyenne	= 1,355	Ecart type	= 0,031
B	"	"	= 1,374	" " = 0,027
C	"	"	= 1,430	" " = 0,026

### CADENCE DE TRAVAIL

Un manipulateur peut effectuer 10 déterminations par jour.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS

- fil métallique très fin // 0,1 g/mètre = 300 m. ( nous utilisons pour cela du fil de vieilles résistances électriques).
- 20 l. de pétrole qualité courante
- 10 bechers de 2 l.
- 10 bechers de 250 FB
- 10 verres de montre  $\varnothing$  155 mm.
- 10 supports recouverts d'une toile de tamis (vieux tamis  $\varnothing$  10 cm.)

I	!	!
!MODE OPERATOIRE!	!	SOLS - ROCHES
!	!	!
	!	Porosité des mottes ou
	!	des roches

N.B. Manipuler les échantillons avec beaucoup de soins afin de ne pas souiller ni détériorer la surface.

### I Préparation de l'échantillon.

- Préparer pour chaque échantillon une longueur ,30cm. environ, de fil métallique très fin (poids inférieur à 1 mg/cm). Peser ce fil (colonne (a) de la feuille d'analyse).
- Attacher l'échantillon à une extrémité en laissant un brin libre de 20 cm. environ au bout duquel on fait une boucle.
- Mettre l'échantillon ainsi fixé à l'étuve à 105° durant une nuit.
- Après séchage, l'échantillon est suspendu au bras de la balance équipée pour cette opération et pesé. (colonne (b) de la feuille d'analyse).

### II Imprégnation.

- L'échantillon est placé dans un becher de 250cc (numéroté) l'extrémité libre du fil sortant du becher.
- Recouvrir entièrement de pétrole (environ 1 cm. au-dessus de l'échantillon) en versant lentement le long des parois.
- Placer le becher dans l'étuve à vide, froide. Faire le vide mais ne pas allumer le chauffage.
- Laisser ainsi 1/2 heure.

- Pendant ce temps, placer dans un becher de 2l., du pétrole jusqu'à une hauteur de 2cm. environ. Poser au fond du becher un tamis de  $\varnothing$  10cm., renversé. Recouvrir d'un verre de montre
- Sortir le becher de l'étuve à vide.
- A l'aide du fil métallique, extraire l'échantillon du pétrole et le poser sur la toile du tamis, dans le becher de 2l.
- Laisser égoutter 1/4 d'heure en atmosphère de pétrole.
- A l'aide du fil métallique, sortir l'échantillon du becher et le poser sur une feuille de papier joseph; éponger avec grandes précautions le pétrole en surface sans détacher la moindre parcelle de solide.
- Suspendre l'échantillon au bras de la balance et peser.  
( colonne (C) de la feuille d'analyse ).

### III Pesée dans le pétrole.

- Placer sur le socle de la balance un becher de 250cc contenant du pétrole à une hauteur suffisante pour que l'échantillon y plonge entièrement. Effectuer la pesée dans ces conditions; ( colonne (d) de la feuille d'analyse ); Conserver l'échantillon pour la détermination de la densité apparente.

### IV Récupération du pétrole.

- Le pétrole ayant servi à l'inprégnation et à la pesée est filtré sur papier et est à nouveau utilisé.

MODE OPERATOIR	SOLS - ROCHES
	Densité apparente des mottes ou des roches

Cette détermination peut être effectuée

- sur l'échantillon ayant servi à la mesure de porosité.
- sur un fragment différent.

Dans le 1er cas, la motte imprégnée de pétrole est conservée après la dernière pesée.

Dans le 2e cas, choisir un fragment de 30g. environ et le préparer comme expliqué au paragraphe I de la méthode de détermination de la porosité. ( séché et pesé ).

#### I Enrobage.

- Faire chauffer un bain de paraffine à 56° et maintenir le plus exactement possible à cette température.
- Plonger l'échantillon dans le bain, agiter pour décrocher les bulles d'air éventuelles et le ressortir aussitôt.  
Effectuer cette opération le plus rapidement possible.
- Laisser solidifier la paraffine à l'air.
- Si nécessaire, faire une 2e immersion pour avoir un enrobage parfait.

#### II Pesée.

- Peser l'échantillon ainsi enrobé (colonne e de la feuille d'analyse).
- Placer sur le socle de la balance un becher contenant suffisamment d'eau permutée pour y plonger l'échantillon.
- Peser l'échantillon dans l'eau, (colonne (f) de la feuille d'analyse), additionnée d'une goutte de teepol.

III Densité de la paraffine.

A l'aide d'une spatule, on prélève 2 échantillons ( 5g. environ) de paraffine en fusion, en début et fin de série.

Ces prélèvements sont versés sur un carreau de faïence où ils se solidifient; on les détache et les pèse séparément.

- On prend 2 fioles jaugées de 100 cc. ( de précision ) que l'on tare.
- Les 2 fioles sont remplies d'alcool éthylique et pesées à nouveau.
- Les fioles sont vidées à moitié; on introduit dans chacune un échantillon de paraffine et complète le volume au trait de jauge avec de l'alcool.
- Peser à nouveau les fioles contenant alcool et paraffine. Etant donné la légère solubilité de la paraffine dans l'alcool, opérer le plus rapidement possible.





MODE OPERATOIRE	S O L S
	<u>Densité apparente</u> des sols humides

- L'échantillon parvient au laboratoire dans son anneau métallique de prélèvement (emporte pièce de 5 à 6 cm de diamètre sur 3 à 4 cm de haut). Les deux extrémités libres sont obturées par une pellicule de "Parafilm".
- Vérifier avant toute chose que les deux pellicules de Parafilm sont en bon état (ni percées, ni décollées).
- Préparer pour chaque échantillon
  - une boîte à tare séchée et pesée pour mesure de l'humidité à 105°
  - un fil métallique pesé pour la détermination de la Densité apparente
- Enlever les deux pellicules de Parafilm.
- Découper au canif, un prisme à base carrée de 3 x 3 cm environ, sur toute l'épaisseur de l'anneau de prélèvement.
- Récupérer dans la boîte à tare les parties d'échantillon comprises entre le prisme découpé et la paroi de l'anneau. Fermer la boîte aussitôt, elle sera ensuite pesée puis mise à l'étuve (cf : "Humidité à 105°" - Chapitre I).
- Attacher le prisme découpé au fil métallique et opérer la mesure de densité comme il est décrit précédemment "Densité apparente des mottes ou des roches" (2e cas), mais ne pas sécher l'échantillon avant la mesure, et après pesée, le plonger tel quel dans le bain de paraffine.

MODE OPERATOIRE	L I Q U I D E S
	<u>Densité</u> <u>Masse spécifique</u>

- Si on opère sur un liquide non visqueux, utiliser un pycnomètre forme ballon à col étroit et dont le capillaire est surmonté d'une ampoule ouverte.

- Si on opère sur un liquide visqueux, prendre un pycnomètre de Hubbard.

- Quelque soit le modèle choisi, le pycnomètre est soigneusement lavé à l'eau, puis à l'alcool, puis séché à l'étuve à 105° (3 heures suffisent).

#### TARAGE DU PYCNOMETRE

Sortir le pycnomètre de l'étuve, le laisser refroidir 30 minutes en dessiccateur - peser le "Poids vide".

Remplir le pycnomètre d'eau permutée bouillie dont on mesure exactement la température.

Placer le bouchon avec de grandes précautions de manière à ne pas laisser de bulle d'air contre le bouchon. Le liquide monte dans le tube.

#### SI ON A PRIS UN PYCNOMETRE SURMONTE D'UNE AMPOULE

Avec une seringue hypodermique munie d'une aiguille fine, aspirer le liquide dépassant le trait de jauge - ensuite à l'aide de papier Joseph essuyer soigneusement l'intérieur de l'ampoule et l'extérieur du pycnomètre.

Peser alors le "Poids + Eau"

#### SI ON A PRIS UN PYCNOMETRE DE HUBBARD

L'excès de liquide déborde du tube, l'éponger à mesure avec du papier Joseph - essuyer ensuite l'ensemble de l'appareil.

Peser le "Poids + Eau"

#### PESEE DU LIQUIDE A EXAMINER

Le liquide à examiner est placé depuis plusieurs heures à côté de l'eau permutée bouillie ayant servi à l'opération précédente, de façon à être à la même température.

Le pycnomètre une fois taré est vidé de son eau et séché à l'étuve à 105°. Un séchage de trois heures suffit généralement.

Sortir le pycnomètre de l'étuve, le laisser refroidir  $\frac{1}{2}$  heure en dessiccateur, puis le remplir de liquide à examiner comme il est décrit au paragraphe " tarage du pycnomètre".

Peser ensuite le "Poids + Liquide"

## CALCULS

### Densité

$$(\text{Poids} + \text{Eau}) - (\text{Poids vide}) = E$$

$$(\text{Poids} + \text{Liquide}) - (\text{Poids vide}) = F$$

$$\text{Densité} = \frac{F}{E}$$

### Masse spécifique à la température de la mesure (t°)

$$(\text{Poids} + \text{Eau}) - (\text{Poids vide}) = E$$

$$(\text{Poids} + \text{Liquide}) - (\text{Poids vide}) = F$$

$$\frac{E}{K} = V \quad (\text{voir valeurs de K tableau ci-dessous})$$

$$\frac{F \times 1000}{V} = \text{masse du litre en g à } t^{\circ}$$

Température	K
19 à 23°	0,998
24 à 27°	0,997
28 à 30°	0,996
31 à 33°	0,995

## CHAPITRE V

### SEPARATIONS DENSIMETRIQUES

- Généralités
- Mode opératoire
  - I - Ajustage des solutions
  - II - Séparation densimétrique des fractions non humifiées
  - III - Séparation densimétrique des minéraux lourds
- Régénération des Solutions Denses
  - I - Bromoforme
  - II - Iodure de méthylène
  - III - Liqueur de Clérici

GENERALITES	SOLS - ROCHES - MINERAUX
	<u>Séparations Densimétriques</u>

## PRINCIPE

Les échantillons sont placés en haut d'une colonne garnie de solution de densité connue. Les éléments lourds sont regroupés dans un réservoir central et récupérés grâce à un système de robinets.

On opère sur des échantillons bien secs pour éviter une fixation de l'eau par la solution dense ce qui modifierait sa densité et la formation d'une zone d'émulsion eau/solution dense. Pour la même raison on maintient soigneusement couverts par des verres de montre les divers récipients.

## REGENERATION DES SOLUTIONS DENSES

En raison de leur prix très élevé on a intérêt à récupérer au maximum les solutions denses, même dans les liquides de lavages.

## RENDEMENT

Nous opérons par série de 12 échantillons. Un opérateur peut effectuer une série par jour durant 4 jours par semaine.

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 SEPARATIONS à cette cadence

### Produits

- pour séparation des fractions non humifiées  
 Bromoforme      5 l (dont 4 l seront récupérés)  
 Alcool            200 l (dont rien ne sera récupéré)  
 Filtres "bleu" Ø 125 mm : 2.200
- pour séparation des minéraux lourds  
 Bromoforme      5 l    dont environ 4 l seront récupérés  
 Iodure de méthylène 5 l    "    "    4 l    "    "  
 Liqueur de Clerici 5 l    "    "    4 l    "    "  
 Ether            20 l    "    "    10 l    "    "  
 Alcool            100 l    dont rien ne sera récupéré

### Matériel

- pour séparation des fractions non humifiées  
 13 colonnes de séparation à grand réservoir central  
 14 béchers forme haute      de 100 cc  
 14 béchers forme basse de 100 cc  
 14 béchers forme haute de 250 cc

- 27 béchers forme haute de 400 cc
- 14 entonnoirs de  $\varnothing$  56 mm
- 14 entonnoirs de  $\varnothing$  90 mm
- 16 verres de montre de  $\varnothing$  60 mm
- 16 verres de montre de  $\varnothing$  70 mm
- 2 flacons de 2,5 l en verre inactinique
- 1100 papiers filtres lents  $\varnothing$  150 mm
- 2200 " " "  $\varnothing$  90 mm
- 1000 sachets de plastique 10 x 15 cm
- 1000 petits piluliers de verre (flacons d'antibiotiques, de récupération)
- 1 pissette de 500 cc
- 1 spatule vibrante

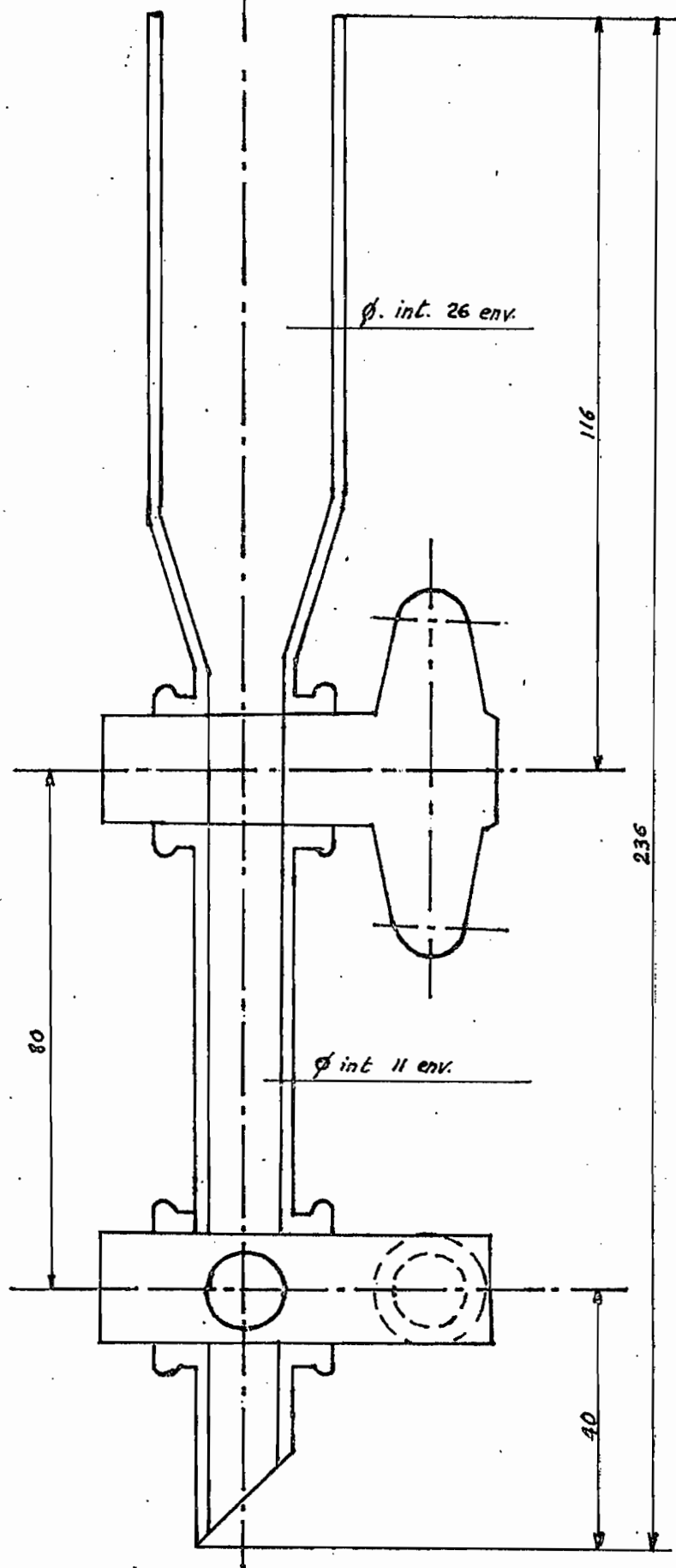
- pour séparation des minéraux lourds

- 13 colonnes de séparation à petit réservoir central
- 14 béchers forme haute de 50 cc
- 14 béchers forme haute de 100 cc
- 14 béchers forme haute de 250 cc
- 14 béchers forme haute de 400 cc
- 14 entonnoirs  $\varnothing$  90 mm
- 16 verres de montre  $\varnothing$  60 mm
- 2 flacons de 2,5 l de verre inactinique pour chaque solution dense employée
- 1000 petits piluliers de verre (flacons d'antibiotiques, de récupération)
- 2000 papiers filtres lents  $\varnothing$  150 mm
- 1000 sachets de plastique 10 x 15 cm
- 1 pissette de 500 cc pour chaque solution de lavage (selon solutions denses utilisées)
- 1 spatule vibrante

- pour la récupération des solutions denses

- Bromoforme : voir schéma de l'appareil
- Iodure de méthylène : voir liste et référence des éléments de l'appareil sur le schéma plus une ampoule à décanter
- Liqueur de Clerici : une ampoule à décanter de 500 cc  
un bécher forme basse de 400 cc

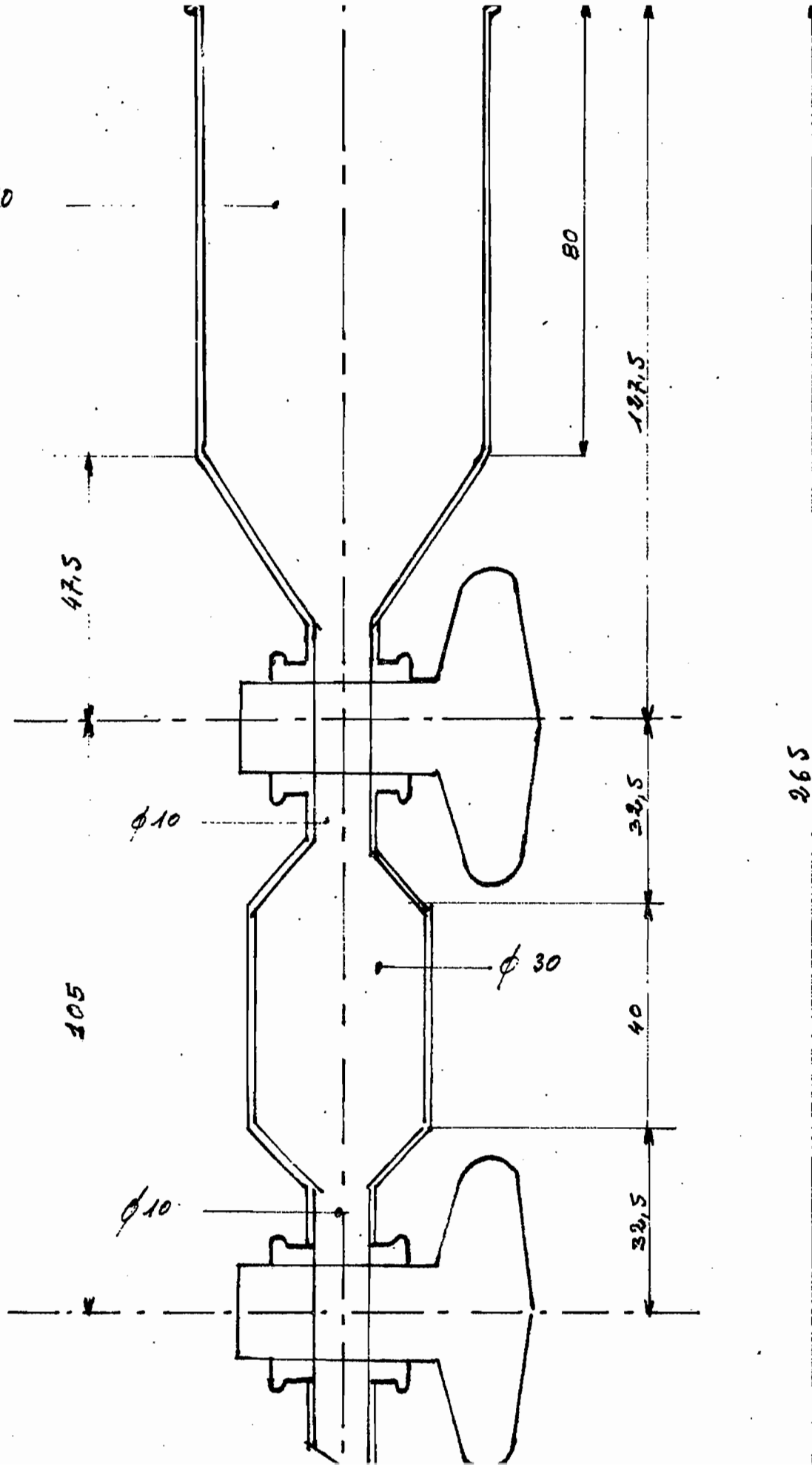
L.



COLONNE DE  
SEPARATION  
a  
petit reservoir

Echelle 1/11 112

COLONNE DE  
SEPARATION  
a  
grand reservoir



echelle 1/1



MODE OPERATOIRE I	S O L S - R O C H E S
	Séparations Densimétriques Solution et colonnes

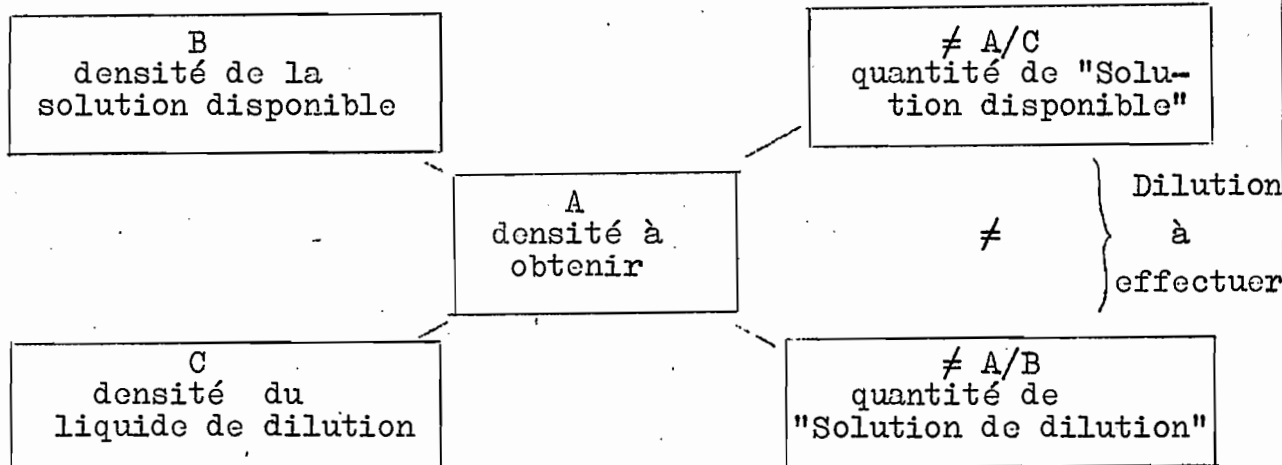
## VERIFICATION ET AJUSTAGE DE LA SOLUTION UTILISEE

### 1 - Mesurer la densité de la solution disponible

Se reporter au mode opératoire indiqué sur la méthode "Densité d'un liquide". Inscrire les diverses mesures dans le cadre prévu en bas et à gauche de la feuille de travail.

### 2 - Corrections

- Si la densité de la solution disponible est trop élevée, diluer avec un liquide plus léger (eau ou alcool généralement)
- Si la densité de la solution disponible est trop faible, la diluer avec un liquide plus lourd (bromoforme ou autre)
- Calculer les proportions respectives de "Solution disponible" et "Solution de dilution" en effectuant une "croix de St André" selon le schéma suivant :



Ce calcul est noté dans la case centrale au bas de la feuille de travail. On prépare ensuite, dans les conditions données la quantité de mélange nécessaire à une série d'opérations soit environ 2,400 ou 3,600 l selon que l'on utilise les colonnes à réservoir central petit ou grand.

### 3 - Contrôle de la solution ajustée

Effectuer la mesure de densité du mélange obtenu selon la "Densité d'un liquide". Inscrire les divers éléments dans le cadre prévu, en bas et à droite de la feuille de travail.

## COLONNES DE SEPARATION

Le type de colonne à utiliser est choisi en fonction de la prédominance de fractions lourdes ou légères.

Si on prévoit une faible proportion de fractions légères (cas des séparations de matières non humifiées), prendre des colonnes de séparation avec grand réservoir central.

Si on prévoit une faible proportion de fractions lourdes (cas des séparations de minéraux lourds) prendre des colonnes de séparation avec petit réservoir central.

#### DOUBLE FILTRE TARE

Les éléments séparés sont récupérés et pesés dans des béchers tarés lorsqu'ils sont en quantité importante.

Lorsqu'ils sont en très petite quantité (cas des fractions non humifiées des sols ou des minéraux lourds) on les récupère par filtration sur double filtre taré :

- prendre deux disques de papier filtre de même qualité
- les plier en 4
- peser le plus léger des deux
- placer ensuite le plus lourd sur la balance et, avec des ciseaux, couper de petites portions du filtre (toujours plié en 4) en commençant par la pointe, jusqu'à obtenir exactement le même poids que le premier
- ces poids ne sont pas conservés.
- pour utilisation les deux papiers sont placés concentriquement dans l'entonnoir et subissent ensemble la filtration, le lavage et le séchage.

MODE OPERATOIRE II	S O L S
	<u>Séparations densimétriques</u> des fractions non humifiées

### CONDITIONS OPERATOIRES

- solutions : mélange alcool - bromoforme à densité 1,8 (environ 1,1/1)
- colonnes : à grand réservoir central
- récupération des fractions : - Légères sur double filtre taré  
- Lourdes en béccher taré
- échantillon : broyé à 0,5 mm et séché à l'étuve à 60°.

### SEPARATION DENSIMETRIQUE

#### 1 - Séparation

- fermer les robinets inférieurs des colonnes
- ouvrir les robinets supérieurs
- remplir les colonnes de mélange alcool - bromoforme jusqu'au trait marqué à 1 cm du bord supérieur, couvrir d'un verre de montre
- placer sous les colonnes des bécchers de 250 cc forme haute, marqués au numéro des échantillons et tarés (colonne "B" de la feuille d'analyse). Les couvrir d'un verre de montre
- aligner devant les colonnes de petits béccher de 100 cc, numérotés, et dans lesquels on a pesé 50 g d'échantillon
- enlever le verre de montre couvrant la colonne
- avec une spatule vibrante, prendre une petite portion d'échantillon, environ 2 g, de façon à ne pas remplir la spatule à plus de mi-hauteur
- faire tomber en pluie très dispersée l'échantillon dans le centre de la colonne. L'opération terminée, recouvrir aussitôt d'un verre de montre
- passer à l'échantillon suivant. Lorsque la série de colonne a été ainsi chargée, recommencer aussitôt de la même façon jusqu'à épuisement des échantillons ce qui nécessite 20 à 30 passages soit environ 4 heures.
- veiller à ce que les éléments lourds qui s'accumulent dans le réservoir central ne dépassent pas une hauteur de 1,5 cm au-dessus du boisseau du robinet. Quand ce niveau est atteint :
  - fermer le robinet supérieur
  - ouvrir progressivement le robinet inférieur pour faire écouler les fractions lourdes dans le béccher taré, en cas de bouchage donner à la clé du robinet de petits mouvements de va et vient
  - refermer le robinet inférieur
  - ouvrir très progressivement le robinet supérieur de façon à remplir le réservoir central sans créer de turbulences pouvant entraîner les fractions légères
  - couvrir aussitôt le béccher taré avec son verre de montre

## 2 - Finition

Lorsque tout l'échantillon a été chargé dans la colonne, on a récupéré dans les béchers tarés une grande partie des fractions lourdes et entraîné quelques fractions légères. Pareillement, dans le réservoir central, quelques fractions légères ont pu être entraînées et se trouvent arrêtées sous le cône, en dessus du robinet. Pour obtenir une bonne séparation on va répéter plusieurs fois l'opération suivante :

- fermer le robinet supérieur
- décanter sur le haut de la colonne le liquide surnageant dans le bécher taré
- ouvrir le robinet inférieur en récupérant son contenu dans le bécher taré
- fermer le robinet inférieur
- ouvrir très progressivement le robinet supérieur de façon à remplir le réservoir central sans provoquer de turbulences.

Opérer ensuite de la même façon sur la colonne suivante. Lorsqu'on est en bout de série la décantation a été suffisante dans le bécher n° 1 pour pouvoir recommencer aussitôt une deuxième opération. Ceci est répété jusqu'à obtenir :

- absence d'éléments lourds dans le réservoir central
- absence d'éléments légers flottant sur le liquide du bécher taré

Cinq à six opérations sont généralement nécessaires.

### N.B. :

Durant toutes ces opérations : séparation et finition, ne pas manquer de recouvrir à chaque fois colonnes et bécher d'un verre de montre pour éviter la fixation d'eau atmosphérique.

## 3 - Récupération et lavage des fractions lourdes

On prépare des entonnoirs garnis de papiers filtres lents, des béchers secs sont placés en dessous.

Les bécher tarés contenant les éléments lourds sont alors décantés sur les filtres de façon à passer le plus de liquide possible.

Laisser bien écouler, puis récupérer les solutions filtrées et les verser dans un flacon de verre marron étiqueté "mélange alcool - bromoforme D<sub>N</sub> 1,8". Remettre les béchers en place.

A l'aide d'un jet de pissette (garnie d'alcool) laver les éléments lourds dans le bécher, puis passer sur filtre. Laver ensuite 5 fois sur filtre, de façon à éliminer toute trace de bromoforme.

Les solutions de lavage sont récupérées dans le flacon de verre marron marqué "Bromoforme à récupérer".

Les éléments lourds sont détachés du filtre, en s'aidant si nécessaire d'un petit jet de pissette et passés dans les béchers tarés. Ceux-ci sont évaporés à basse température (50° maximum) sous une hotte bien ventilée. Quand tout le liquide est évaporé, passer à l'étuve à 60° et y maintenir 48 heures. Peser après une heure de refroidissement en dessiccateur. Noter le poids dans

la colonne c de la feuille d'analyses. Ce résidu, couramment appelé "culot" est placé en sachet plastique, muni d'une double étiquette intérieure et extérieure : "Culot -  $D > 1,8$  - Echantillon n° ..."

#### 4 - Récupération et lavage des fractions légères

Une série d'entonnoirs garnis de doubles filtres tarés sont disposés sous les colonnes, des béciers secs en dessous. Ouvrir lentement les robinets inférieurs des colonnes et laisser écouler le liquide qui filtre. Quand tout est écoulé, réunir les solutions filtrées dans le flacon de verre marron étiqueté "mélange alcool - bromoforme  $D \approx 1,8$ ". Remettre les béciers en place.

A l'aide d'une pissette garnie d'alcool, entraîner sur filtre toutes les fractions légères adhérant aux parois de la colonne puis laver encore 3 fois sur filtre. Laisser bien égoutter. Les solutions de lavage sont réunies dans le flacon de verre marron marqué "Bromoforme à récupérer".

Les filtres sont placés dans des béciers numérotés, on les laisse sécher quelques heures à l'air libre, sous une hotte bien ventilée, puis on les place 48 heures dans une étuve à  $60^{\circ}$ . Peser après refroidissement en dessiccateur noter le poids du filtre renfermant les fractions légères dans la colonne "c" et le poids du filtre - tare dans la colonne "d".

Les fractions légères sont recueillies par brossage avec un pinceau et conservées en petits flacons de verre (flacons d'antibiotiques) munis d'une double étiquette intérieure et extérieure :

"Fractions légères -  $D < 1,8$   
Echantillon n° ..."

MODE OPERATOIRE III	ROCHES ET MINERAUX
	<u>Séparation Densimétrique</u> des minéraux Lourds

### CONDITIONS OPERATOIRES

- solutions : Bromoforme D : 2,9  
Iodure de méthylène D : 3,3  
Liquueur de Clerici D : 4,0  
à choisir selon la séparation désirée
- colonnes : à petit réservoir central
- récupération des fractions :  
Lourdes : en béccher de 50 cc taré  
Légères : par filtration sur papier bleu, puis  
passage en béccher taré
- échantillon : quelle que soit la taille, le sécher à 105°

### SEPARATION DENSIMETRIQUE

#### 1 - Séparation

- fermer les robinets inférieurs des colonnes
- ouvrir les robinets supérieurs
- remplir les colonnes de la solution choisie (140 cc environ) jusqu'à 1 cm du bord supérieur
- fermer les robinets supérieurs
- couvrir les colonnes de verres de montre
- aligner devant les colonnes des petits bécchers de 100 cc numérotés dans lesquels a été pesée la prise d'essai (20 g généralement)
- avec une spatule vibrante prendre une petite partie de l'échantillon, 1 à 2 g, de façon à ne pas remplir la spatule à plus de mi-hauteur
- faire tomber l'échantillon en pluie très dispersée sur le centre de la colonne. L'opération terminée recouvrir aussitôt d'un verre de montre
- passer à l'échantillon suivant. Lorsque la série de colonnes a été ainsi chargée, recommencer aussitôt, de la même façon, jusqu'à épuisement des échantillons, ce qui nécessite 15 à 20 passages, soit environ 2 heures et demie
- lorsque les échantillons sont entièrement chargés dans les colonnes, ouvrir le robinet supérieur, les fractions lourdes qui s'étaient réunies dans le bas de la colonne descendent dans le réservoir central
- lorsque la séparation est bien accomplie, agiter légèrement
- à ce moment, présenter sous le robinet inférieur un béccher de 50 cc marqué au numéro de l'échantillon et taré (colonne "b" de la feuille d'analyse)

- ouvrir légèrement le robinet inférieur, la colonne de minéraux lourds s'écoule dans le bécher, aussitôt après on ferme le robinet supérieur et ouvre complètement le robinet inférieur. Faire en même temps tourner la colonne pour détacher les grains pouvant adhérer aux parois du réservoir central.

## 2 - Finition

- fermer le robinet inférieur, introduire par le robinet supérieur un peu de solution pour laver les parois du réservoir central, passer cette solution dans le bécher taré - si nécessaire, répéter plusieurs fois cette opération.

## 3 - Récupération et lavage des fractions lourdes

- décanter la solution du petit bécher taré dans des béchers de plus grande taille où seront réunies toutes les solutions identiques. Quand tous les béchers tarés ont été décantés, les solutions récupérées sont placées dans un flacon étiqueté : " (solution utilisée) ..... D  $\approx$  ....."
- verser dans les béchers environ 10 cc de liquide de lavage, choisi d'après la solution utilisée :
  - alcool dans le cas du bromoforme
  - éther pour l'iodure de méthylène
  - eau pour la liqueur de Clérici
- bien agiter pour laver les grains, puis décanter dans un bécher de plus grande taille
- recommencer trois fois l'opération
- les solutions décantées sont réunies dans un flacon étiqueté " (solution récupérée) ..... à régénérer "

Si le lavage a été fait à l'alcool : les béchers sont chauffés très légèrement, à 50° maximum sous une hotte bien ventilée, puis lorsque tout le liquide est évaporé ils sont placés à l'étuve à 105°.

Si le lavage a été fait à l'éther : les béchers sont évaporés à température ambiante, sous une hotte bien ventilée, puis, lorsque l'on ne perçoit plus l'odeur d'éther, placés dans une étuve à 105°.

Si le lavage a été fait à l'eau : les béchers sont directement placés à l'étuve à 105°.

Après 24 heures de séchage, peser, noter le poids dans la colonne "c" de la feuille d'analyse, puis faire passer les éléments lourds dans un petit flacon de verre à double étiquette, intérieure et extérieure :

ELEMENTS LOURDS

Ech.<sup>on</sup> N° ...

D > .....

#### 4 - Récupération et lavage des fractions légères

- placer sous les colonnes des entonnoirs garnis de double-filtres tarés et en dessous, des béciers secs
- ouvrir le robinet supérieur, puis, très légèrement le robinet inférieur. La solution s'écoule goutte à goutte sur le filtre
- quand toutes les solutions sont écoulées et filtrées, les réunir dans le flacon étiqueté " (solution utilisée) D  $\approx$  ..."
- avec une pissette laver les parois de la colonne avec un liquide de lavage choisi selon la solution employée :
  - alcool dans le cas du bromoforme
  - éther pour l'iodure de méthylène
  - eau pour la liqueur de Clerici
- le liquide de lavage s'écoule sur le filtre
- quand la colonne est débarrassée des éléments légers pouvant adhérer aux parois, laver encore trois fois, ou plus si nécessaire, les éléments réunis sur le filtre
- quand le lavage est terminé, les entonnoirs, avec leur filtre, sont placés debout dans des béciers de 250 cc forme haute, portant le numéro de l'échantillon
- les solutions de lavage sont réunies dans un flacon étiqueté " (solution utilisée) à régénérer"

Si le lavage a été fait à l'alcool ou à l'éther : laisser longuement sécher les filtres sous une hotte bien ventilée jusqu'à ne plus percevoir l'odeur du liquide de lavage, puis placer dans l'étuve à 105°

Si le lavage a été fait à l'eau : placer directement les béciers dans l'étuve à 105°

- après 24 h de séchage et refroidissement d'une demi heure en dessiccateur, peser le filtre-tare, noter son poids dans la colonne "g", peser filtre + éléments légers, poids  $\rightarrow$  colonne "e"
- récupérer les éléments légers, détacher, avec un pinceau, ceux qui adhèrent au papier, et les réunir dans un petit flacon de verre, muni d'une double étiquette, intérieure et extérieure, portant :

ELEMENTS LEGERS

Ech. on N° ....

D < .....



[illegible]

**Le chef de laboratoire:**

## I. - BROMOFORME

Lors de séparations au mélange alcool - bromoforme, la solution récupérée après décantation filtration est réutilisable presque indéfiniment à condition de réajuster la densité par addition de bromoforme et de la conserver à l'abri de la lumière.

Les solutions de lavage à l'alcool renferment une proportion non négligeable de bromoforme, nous récupérons ces solutions et les lavons à l'eau à contrecourant - l'alcool est fixé et entraîné par l'eau, le bromoforme se dépose au fond du flacon de lavage.

### Appareil de lavage continu (croquis page suivante)

Il est constitué de deux flacons à tubulure inférieure, de 1 l et 20 l. On aurait intérêt à utiliser des flacons de verre inactinique. Une solution plus économique consiste à les recouvrir d'une épaisse couche de peinture noire, en ménageant, sur le flacon de 20 l, une fenêtre de 1 à 2 cm de large, sur toute la hauteur.

Le flacon "a" est placé à 1 m environ au-dessus du flacon "c", une tubulure comportant un goutte à goutte "b" (tubulure pour perfusion de sérum récupérée en clinique) permet d'admettre la solution à traiter par très petites quantités (réglage par pince de Mohr "g"), à mi-hauteur du flacon "c"

Le flacon laveur "c" comporte un bouchon supérieur, à trois tubulures et un bouchon inférieur portant un robinet. Ces deux bouchons sont solidement fixés (ligature au fil de fer).

- L'eau de lavage, venant du récipient de garde "h" est introduite sous pression par la tubulure "d" dont l'extrémité est courbée de façon à obtenir une arrivée d'eau tangentielle et légèrement dirigée vers le bas. Ceci est nécessaire pour obtenir un bon brassage.

- La tuyauterie d'évacuation "e", de gros diamètre, est reliée à l'égout.

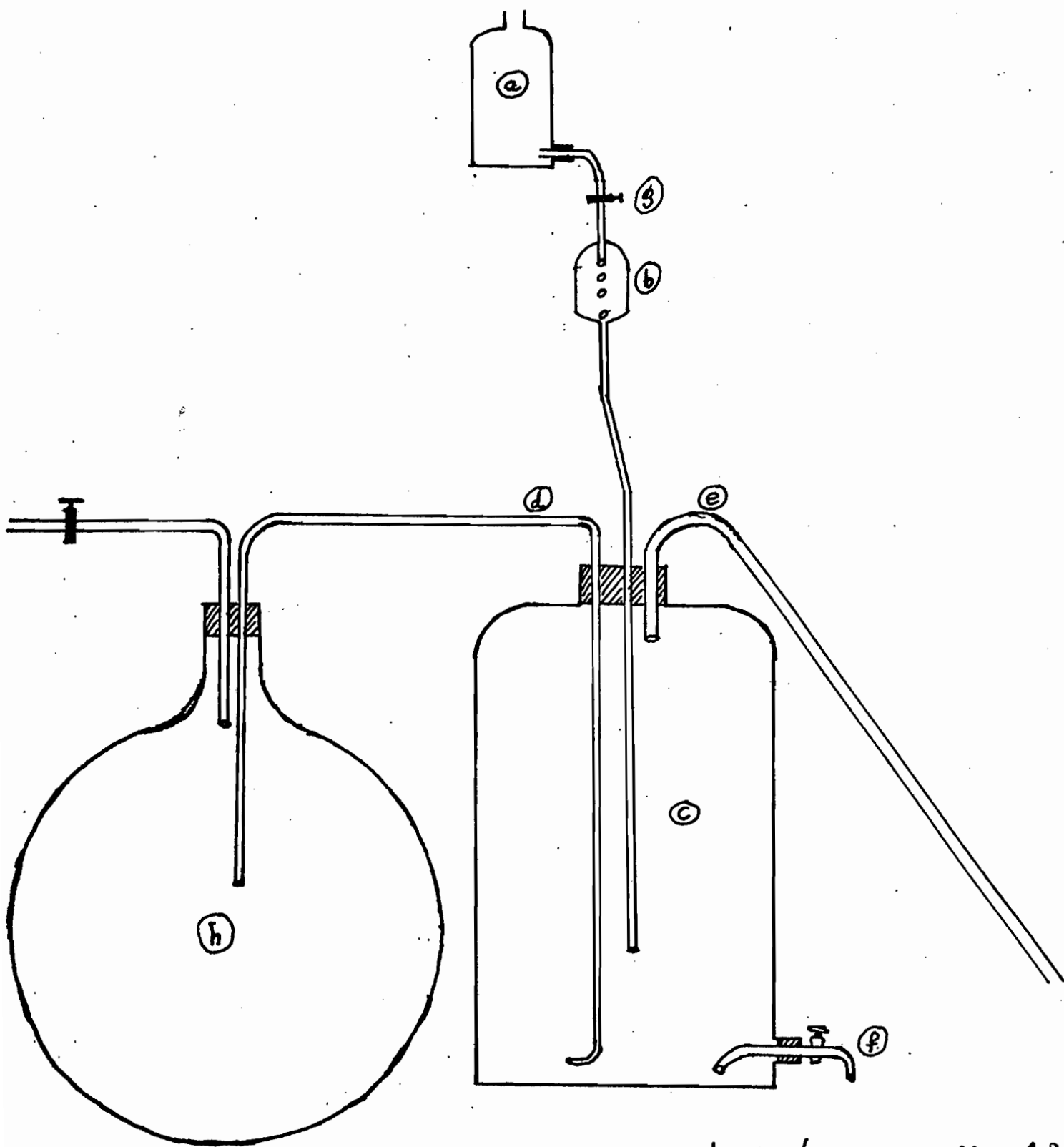
- Le robinet "f" permet de soutirer le bromoforme régénéré.

- Un récipient de garde "h" de capacité supérieure à celle du flacon "c" évite en cas de panne sur la distribution d'eau, le retour de bromoforme dans la canalisation générale.

### Fonctionnement

- La solution alcool - bromoforme est placée dans le flacon "a". La pince de Mohr "g" et le robinet "f" étant fermés.

- On introduit l'eau sous pression par la tuyauterie "d" de façon à obtenir un brassage violent.



Appareil de lavage continu 130  
utilisé pour la séparation Bromoforme-Alcool

- En manoeuvrant la pince "g" on introduit le mélange alcool - bromoforme goutte à goutte, en contrôlant le débit dans l'ampoule de plastique "b".

- Le bromoforme régénéré se rassemble au fond du flacon laveur. Quand il atteint une hauteur de 5 à 10 cm, arrêter la circulation d'eau et soutirer par le robinet inférieur.

#### Vérification du bromoforme récupéré

Effectuer une mesure de densité, on doit obtenir 2,8.

### II. IODURE DE METHYLENE

Mélangé à l'éther. On distille l'éther dans l'appareil dont croquis page suivante.

Le ballon de 2 l est garni à moitié avec la solution de lavage, on ajoute quelques billes de verre et chauffe jusqu'à atteindre 35° au thermomètre placé en haut de la colonne de Vigreux. On maintient à cette température tant que l'éther distille.

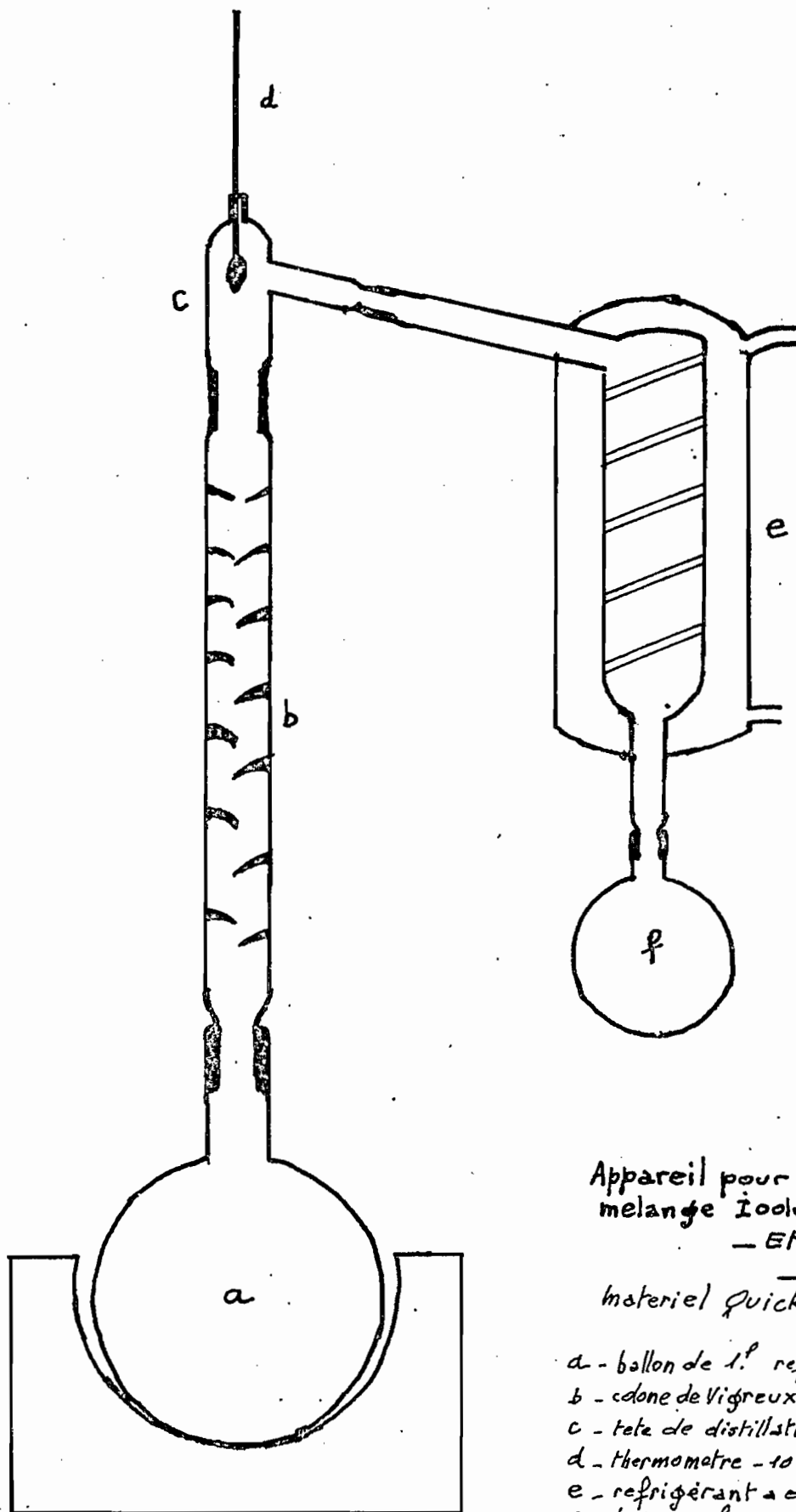
Lorsqu'il ne s'écoule plus rien du réfrigérant on arrête le chauffage et laisse refroidir.

L'éther récupéré servira à nouveau au lavage lors des opérations suivantes.

L'iodure de méthylène restant dans le ballon est transféré, en une ou plusieurs fois, dans une ampoule à décanter de 500 cc où l'on place : 250 cc de liquide du ballon et 100 cc de soude caustique à 100 g/l agiter, laisser bien décanter, soutirer par le robinet l'iodure de méthylène, que l'on conserve en flacon étiqueté "Iodure de méthylène récupéré". Vérifier sa densité.

### III. LIQUEUR DE CLERICI

Dans une ampoule à décanter de 500 cc, placer 200 cc de solution à régénérer et 200 cc de soude à 100 g/l. Bien agiter. Laisser décanter, soutirer la liqueur de Clerici. La concentrer en chauffant sur bain sable à 50°C. Concentrer jusqu'à revenir à Densité = 4,0.



Appareil pour la distillation du  
mélange Iodure de méthylène  
— Ether

Matériel Quickfit =

- a - ballon de 1.<sup>l</sup> ref. FR 14/35
- b - cône de Vigreux 360 mm. ref. FC 3/13
- c - tête de distillation ref. SH 4/23
- d - thermomètre -10 +110 ref. MF 31/1
- e - réfrigérant à ether ref. C 11/23
- f - ballon 0,5 ref. FR 500/35

## CHAPITRE VI

---

### pH ET RESISTIVITE

---

#### DES EAUX - SOLUTIONS - EXTRAITS DE SOLS

---

- Généralités
- Tarage et utilisation du pH-mètre
- pH des sols
- Tarage et utilisation du conductivimètre
- Vérification de la constante de cellule
- Correction de température
- Calcul de la salinité

GENERALITES	E A U X - S O L S
	<u>pH - Résistivité</u>

Ces mesures étant les plus simples de toutes celles effectuées au laboratoire, l'on est facilement tenté de ne pas leur accorder suffisamment de soins.

Divers incidents nous ont conduit à fixer un mode opératoire très détaillé et à placer sur les feuilles de travail une "check-list" que l'opérateur doit pointer.

### I. - pH et Résistivité des eaux

#### pH

Les mesures sont effectuées dès l'arrivée des échantillons au laboratoire et ne peuvent guère être recontrôlées par la suite.

#### RESISTIVITE

Pour les mesures de résistivité, nous vérifions chaque trimestre l'étalonnage de la cellule. Voir le mode opératoire "Vérification de la constante de cellule".

#### PRECISION

Le pont de mesure que nous utilisons (Philips - type GM4249) est donné pour avoir une précision :

sur l'échelle I (la plus fréquemment utilisée)

Erreur 1,5 % au milieu de l'échelle, croissant jusqu'à 3 % vers le début ou la fin de l'échelle

sur l'échelle II (gamme  $10^6$ )

Erreur 2,5 % au milieu de l'échelle, croissant jusqu'à 5,5 % vers le début ou la fin de l'échelle.

#### CHOIX DES FREQUENCES

Pour les eaux saumâtres, de résistivité faible, on choisit une fréquence élevée (1000 c/s) car on pourrait craindre une électrolyse avec polarisation des électrodes, à plus basse fréquence.

Pour les eaux douces, de résistivité élevée, ce risque n'est pas à craindre et l'utilisation d'une fréquence plus basse (50 c/s) permet d'obtenir un meilleur équilibre.

#### REPETABILITE

La section d'Hydro-Pédologie avait réalisé, en 1969, un échantillon d'"eau synthétique" obtenue par deux passages successifs d'eau courante sur un fût de terre (sablons tertiaires). Chaque mois, trois échantillons étaient pris, filtrés et apportés au laboratoire. L'opération a été répétée durant quatre mois, ce qui a donné 12 chiffres dont nous avons tiré :

pH moyenne	:	7,00	écart type	:	0,05
résistivité moyenne	:	3.655 $\Omega$ /cm	" "	:	183 $\Omega$ /cm



## II. - pH et Résistivité des solutions de sols

### pH eau

La mesure du pH s'effectue sur une suspension de rapport  $\frac{W}{S} = 2,5$ , à partir de la terre fine séchée à l'air ambiant, et d'eau permutée bouillie (pour chasser le  $CO_2$  éventuel).

Les mêmes mesures peuvent être faites sur sol frais en estimant l'humidité de l'échantillon et calculant d'après cette teneur, le poids d'échantillon à prélever et celui de l'eau de suspension.

### pH KCl

Après détermination du pH de la solution aqueuse, on ajoute la quantité de KCl nécessaire pour aboutir à une solution environ Normale. Le KCl sature le complexe échangeable en libérant les ions  $Cl^-$ . Le pH de la nouvelle solution est alors mesuré (il est généralement inférieur de 0,5 à 1 unité pH à la mesure en milieu aqueux).

Toutes ces mesures, pH eau et KCl, sont faites en double, à une semaine d'intervalle. On tolère un écart  $\leq 0,2$  et prend la moyenne. Si l'écart est supérieur à 0,2 la mesure est refaite une troisième fois, quelques jours après.

### REPETABILITE

Un échantillon de sol sableux a été analysé 6 fois, en 5 mois (milieu aqueux uniquement) on a obtenu :

pH moyen : 5,35                      écart type : 0,10

### RENDEMENT

Un opérateur seul peut effectuer chaque jour 80 mesures sur 40 échantillons de sol (40 pH eau et 40 pH KCl) ou 60 mesures sur 60 échantillons (pH eau).

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 pH DE SOLS

250 cc de solution étalon pH 7  
250 cc de solution étalon pH 4  
250 cc de solution étalon pH 9  
2 Kg de chlorure de potassium  
2 électrodes doubles  
65 fioles cylindroconiques de 125 cc  
60 bouchons  $\varnothing$  inférieur 26 mm en polyvinyle  
5 barreaux magnétiques 15 x 3 mm (enrobés téflon).

MODE OPERATOIRE	EAUX - SOLS
	<u>pH mètre</u> Tarage et utilisation indications pour "Tacussel 08"

## I. - VERIFICATION ET REGLAGE DU "O MECANIQUE

Avant de brancher l'appareil vérifier que l'aiguille se trouve bien sur la graduation 0 de l'échelle supérieure (milli-volts). Dans le cas contraire agir sur la vis située en bas du cadran.

II. - METTRE SOUS TENSION en agissant sur l'interrupteur en haut et à droite de l'appareil. La lampe verte de gauche doit s'allumer. Laisser l'appareil "chauffer" durant 15 minutes.

## III. - VERIFICATIONS

Durant le temps de chauffage effectuer une à une les vérifications suivantes, et, à mesure cocher d'une croix la case correspondante sur le tableau de la feuille de travail :

- fil de masse : vérifier qu'il est fixé à l'appareil et à la prise de terre
- branchement électrodes : vérifier que les fiches sont bien enfoncées à fond et qu'il n'y a pas d'oxydation ou de sels, en particulier sur le branchement de l'électrode au calomel
- débouchage de l'électrode au calomel : enlever le petit bouchon de l'électrode, sur le côté
- niveau KCl dans l'électrode au calomel : vérifier que le niveau du liquide atteint bien le tube de calomel, si non compléter avec quelques gouttes de la solution saturée de KCl.

## IV. - ETALONNAGE

### Ajustage du 0

Les électrodes n'étant pas branchées (commutateur de droite sur l'une des positions "0"), agir sur le bouton "zéro" de façon à amener l'aiguille en face du "0" du cadran, graduation rouge. En passant le commutateur de droite sur l'autre position "0", l'aiguille doit rester sur sa position 0. S'il en était autrement, il faudrait refaire le "0" mécanique (après avoir éteint l'appareil).

### Etalonnage pH 7

- plonger les électrodes dans la solution tampon "pH 7"
- passer le commutateur de droite en position "M 2"
- agir sur le bouton "standardisation" pour amener l'aiguille très exactement sur le chiffre "7" de la graduation pH
- remettre le commutateur en position "0"
- enlever les électrodes de la solution tampon et les laver très soigneusement très longuement.

#### V. - CONTROLES

- plonger les électrodes dans la solution tampon "pH 4"
- placer le commutateur en position "M 2"
- l'aiguille doit indiquer une valeur comprise entre 3,9 et 4,1 de la graduation pH. Le noter sur la feuille de travail
- placer le commutateur en position "0"
- retirer les électrodes, les laver soigneusement et très longuement
- les plonger dans la solution tampon "pH 9"
- placer le commutateur en position "M 2"
- l'aiguille doit indiquer une valeur comprise entre 8,9 et 9,1 de la graduation pH. Le noter sur la feuille de travail
- placer le commutateur en position "0"
- retirer les électrodes, les laver très soigneusement et très longuement.

#### N.B. :

- si les valeurs indiquées par les contrôles étaient différentes de celles qui sont indiquées ci-dessus, prévenir aussitôt le chef de laboratoire.
- veiller à ce que le commutateur soit sur la position "0" à chaque fois où les électrodes ne plongent pas dans une solution.
- après passage dans une solution tampon les électrodes doivent être lavées plus soigneusement et plus longuement qu'entre deux échantillons.

#### VI. - MESURES

Après chaque mesure laver les électrodes d'un jet de pissette et les égouter avec une feuille de papier absorbant avant de les placer dans l'échantillon suivant.

#### VII. - APRES ARRET DE L'APPAREIL

- remettre en place le bouchon de l'électrode au calomel
- placer les électrodes dans un bécher d'eau distillée
- cocher les cases correspondantes de la feuille de travail après avoir effectué chacune de ces opérations.

Méthode	S O L S			I
d'Analyse	pH Eau	et	KCl	

- Echantillonner soigneusement, au partiteur, 40 g. environ de terre fine; Passer dans un plateau de plastique, bien mélanger, étaler en couche régulière et prélever, par points, en suivant diagonales et médianes, 20 g. de sol.

#### Ph DANS SOLUTION D'EAU

- Placer l'échantillon dans une fiole cylindro-conique de 125 cc
- Ajouter 50 cc d'eau permutée bouillie et bien refroidie.
- Boucher; bien agiter.
- Aligner les fioles sur la paillasse et laisser en contact 3 h. en agitant de temps à autre
- Mettre le pH mètre au chauffage 1 h. avant les mesures.
- Après 3h. de contact, étalonner le pH mètre de la façon indiquée sur la feuille de travail.
- Les échantillons de sol sont débouchés au moment de la mesure et placés sur un agitateur magnétique, sous le pH mètre.
- Agiter, introduire les électrodes avec précautions de façon à ce qu'elles soient suffisamment immergées.
- Mettre le bouton du pH mètre sur la position mesure
- Attendre que l'aiguille soit suffisamment stabilisée pour faire la lecture.

#### Ph EN MILIEU KCl - N

- Après avoir effectué la lecture ci-dessus, ajouter une mesure (3 g,79) de KCl cristallisé ( ce sel est conservé dans l'étuve, le sortir de l'étuve et le laisser refroidir dans un dessicateur 3 h. avant les mesures, c'est à dire aussitôt après avoir mis les échantillons au contact de l'eau)
- Agiter 3 minutes
- Effectuer la nouvelle lecture

.../..

N.B. Dans tous les cas, vérifier entre chaque échantillon que l'aiguille revient bien exactement sur la graduation 0 de l'échelle supérieure ( graduation rouge) soit le 1 de l'échelle des pH : dans le cas contraire il faut refaire l'étalonnage, et le noter dans la colonne "Observations"



MODE OPERATOIRE	EAUX - SOLS
	<u>Conductivimètre</u> Tarage et utilisation du pont de mesure Philips

Mettre l'appareil sous tensio 15 minutes avant les mesures

### I. - VERIFICATIONS A EFFECTUER

Durant le temps de chauffage, effectuer une à une les vérifications suivantes, et, à mesure, cocher d'une croix la case correspondante sur la feuille de travail

- fil de masse : vérifier qu'il est bien fixé à l'appareil et à la prise de terre
- branchement de la cellule : vérifier que la cellule est bien branchée sur les bornes B U 2 et B U 3 et que les fiches sont bien enfoncées
- levier placé à côté des branchements de cellule : vérifier qu'il est en position vers le bas.

### II. - TARAGE

L'appareil étant sous tension depuis 15 minutes, placer le commutateur (en haut à gauche de l'appareil) sur la position "check" à l'aide du bouton situé en bas et à droite de l'appareil. Régler l'équilibrage du pont de manière à avoir sur le tube indicateur la surface sombre la plus grande possible. Agir également sur le bouton "sensitivity" en haut à droite de l'appareil pour que l'image du tube indicateur soit la plus nette possible, sans diminuer la sensibilité de l'équilibrage.

Quand ce réglage est obtenu l'aiguille doit se trouver exactement au milieu du cadran, sur la graduation 1 de l'échelle II.

Si on n'arrive pas à cela, agir sur le bouton de correction du "0", en bas, à gauche de l'appareil.

### III. - MESURES

- retirer la cellule de son flacon d'alcool, bien laver à l'eau permutée, essuyer l'extérieur du tube (ne jamais toucher aux faces platinées de la cellule) avec un papier absorbant
- plonger la cellule dans la solution à examiner - agiter pour homogénéiser et pour détacher des faces internes les petites bulles d'air qui auraient pu s'y former
- si la feuille d'analyse porte la mention "eau douce" mettre le levier de droite sur la fréquence 50 - pour "eau saumâtre" placer le levier sur la fréquence 1000
- placer le commutateur sur la gamme  $10^5$  pour les eaux douces ou  $10^3$  pour les eaux saumâtres, puis, en tournant le bouton en bas, à droite de l'appareil chercher à obtenir, sur le tube indica-

teur la surface sombre la plus grande possible, si l'on n'y parvient pas placer le commutateur sur une gamme inférieure ou supérieure

- lorsque le résultat est obtenu, lire la graduation indiquée par l'aiguille sur l'échelle I ou II, selon l'indication portée à côté de la gamme, sur les plots du commutateur
- inscrire ensuite sur la feuille d'analyse :
  - la fréquence utilisée
  - la gamme employée
  - l'échelle où est faite la lecture
  - la lecture

#### IV. - TEMPERATURE

Pendant que se fait la mesure de l'échantillon suivant, placer un thermomètre dans le premier bécber, et laisser se stabiliser le temps d'une mesure, noter la température sur la feuille d'analyse.

#### V. - ARRET DE L'APPAREIL

Après arrêt de l'appareil bien laver la cellule et la placer dans un flacon contenant de l'alcool, ceci empêche les moisissures de proliférer sur la cellule.



CORRECTION DE TEMPERATURE	EAUX ET SOLUTIONS
	<u>Résistivité</u>

Résistivité à 20°C = résistivité à t° x coefficient "g/20"  
 " " 25°C = " " t° x " "g/25"

TEMPERATURE °C	COEFFICIENT "g/20"	COEFFICIENT "g/25"
20,0	1,000	0,899
20,5	1,010	0,909
21,0	1,020	0,919
21,5	1,032	0,929
22,0	1,042	0,939
22,5	1,055	0,949
23,0	1,063	0,958
23,5	1,076	0,969
24,0	1,084	0,980
24,5	1,098	0,990
25,0	1,104	1,000
25,5	1,122	1,010
26,0	1,127	1,021
26,5	1,137	1,031
27,0	1,149	1,041
27,5	1,160	1,051
28,0	1,173	1,060

CALCUL D'APRES LA RESISTIVITE	EAUX - SOLS
	<u>Salinité</u>

### RESISTIVITE

Le calcul est indiqué sur la feuille d'analyse, le coefficient de correction de température est pris sur le tableau page suivante, on nous demande généralement de ramener les résultats à la température de 20°, plus rarement à 25°

### SALINITE

On applique la formule :

$$\text{salinité en mg/l} = \frac{K}{\text{Résistivité à 20 (ou 25°) Ohm/cm}}$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de K à 20 et 25° par plages de résistivité :

Résistivité	K	
	20°	25°
< 1200	758 544	684 207
1200 à 6000	769 574	694 156
6000 à 20000	947 658	854 788
> 20000	1 368 079	1 231 301

VERIFICATION DE LA CONSTANTE DE CELLULE	EAUX - SOLS
	<u>Résistivité</u>

Une fois par trimestre, vérifier la constante de la cellule utilisée.

- Préparer deux solutions à partir de KCl séché 24 heures à l'étuve à 105° et d'eau bidistillée

KCl N/50 : 1,491 g, dissoudre à l'eau, faire volume à 1 litre.

KCl N/100 : 0,7455 g, dissoudre à l'eau, faire volume à 1 litre.

- Tarer l'appareil comme d'habitude, puis, en utilisant la fréquence 1000 c/s, effectuer 4 mesures de chaque solution, sur 4 prélèvements différents. Les écarts de mesure doivent être inférieurs à 1 %.

- En se rapportant au tableau ci-dessous, calculer la constante de cellule :

$$\text{constante} = \frac{\text{Résistance spécifique Ohm/cm de la sol. KCl}}{\text{Valeur en Ohm/cm mesurée sur cette solution}}$$

- Résistance spécifique Ohm/cm des solutions de KCl

Température de la mesure	KCl N/50	KCl N/100
20	400	782
21	392	766
22	384	751
23	376	736
24	369	721
25	362	708
26	355	694
27	348	681
28	341	668
29	335	656
30	329	644

# EAUX

Opérateur

Nom :

Visa :

Le

pH  
Résistivité

Commencé

Terminé

Vérifié  
(Visa)

Relevé  
d'activité



Nombre  
d'échant <sup>ons</sup>

N° abo	N° d'ordre	Eaux Dures ou Savées	pH Lecture	Résistivité				p a t° a x b = d	t° d x c = f	Correc- de temp. ( $\frac{25}{t}$ )	p a 30° f x g = h à 1 cm	Salinité equiv. Coefficient (N)	mg/l $\frac{N}{h}$	Vérifications et réglages du pH mètre
				Fréq- ence	(a)	Gamme (b)	Echelle							
														1- Vérifications
														- Fil de masse
														- Branchement électrodes
														- débouchage électrode calomel
														- Niveau KCl dans élect. calomel
														2- Etalonnage
														- ajustage du 0 (Graduation Rouge)
														- étalonnage avec sol <sup>on</sup> Tampon pH 7
														3- Contrôles
														- Sol <sup>on</sup> tampon pH 4, lecture =
														- Sol <sup>on</sup> tampon pH 9, lecture =
														4- Après arrêt du pH mètre
														- boucher électrode calomel
														- mettre les électrodes à tremper dans de l'eau distillée
														Vérification et réglages du p mètre
														- vérif. fil de masse
														- vérif. branchement cellule
														BU 2 et BU 3
														- levier contact vers le bas
														- lavage cellule et mise à tremper dans eau permutée
														Fréquence
														- Eaux douces = 50
														- Eaux saumâtres = 1000
														Contrôle du 0
														- bouton sur position "check"
														- Lecture sur échelle II. =
														Si le chiffre est à droite de la virgule

Constante de cellule :

Faire les vérifications et contrôles dans l'ordre indiqué et, au fait, cocher  
une croix dans la case correspondante, ou inscrire le chiffre lu

Après arrêt du p mètre  
Remettre la cellule dans l'acool

## CHAPITRE VII

### LIMITES D'ATTERBERG

- Liquidité
- Plasticité
- Retrait

GENERALITES	SOLS
	Limites d'Atterberg- Liquidité-Plasticité-Retrair

## PRINCIPE

constantes physiques marquant les seuils entre différents états d'un sol :

- liquide
- plastique
- solide avec retrait
- solide sans retrait.

Ces seuils se définissent par la teneur en eau (pourcentage par rapport au poids de sol sec) qui les amènent d'un état à l'autre :

- Limite de Liquidité = passage de l'état liquide à l'état plastique
- Limite de plasticité = passage de l'état plastique à l'état solide avec retrait
- Limite de retrait = passage de l'état solide avec retrait à l'état solide sans retrait

## ECHANTILLON UTILISE

On part de sol séché à 110°, puis les mottes sont écrasées pour que la totalité de la terre passe au tamis de Ø 0,5mm ( aux USA, on utilise le tamis de 0,416mm).

On doit disposer alors de 200 à 250g d'échantillon.

## CADENCE DE TRAVAIL

Un opérateur peut traiter 4 à 5 échantillons par jour.

## MATERIEL NECESSAIRE

- Appareil de cass <sup>grande</sup> et ses accessoires
- 56 boites à tare

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Limites d'Atterberg Liquidité - plasticité

On utilise l'appareil de cassagrande (voir croquis), équipé  
 - d'une coupelle lisse pour les sols argileux  
 - d'une coupelle rugueuse pour les sols sableux  
 Cet appareil est fabriqué par la Société d'applications mécaniques  
 et optiques, 47 rue de Bagneux - Montrouge)

### PREPARATION DE LA PATE

- On pèse 70g de sol séché (voir généralités) que l'on dépose sur une plaque de verre - On ajoute de l'eau distillée par petites portions, en malaxant la terre jusqu'à obtenir une pâte presque fluide. Laisser reposer  $\frac{1}{2}$ h.
- Garnir  $\frac{1}{3}$  du volume de la coupelle de cette pâte sur une épaisseur de 1 cm environ. (voir croquis).
- On trace dans cette pâte un sillon à l'aide de l'outil prévu (plat pour les sols argileux ou de section triangulaire pour les sols sableux)
- La coupelle est alors placée sur l'appareil et, en tournant la manivelle (2 tours/seconde), on applique des chocs à la coupelle jusqu'à ce que le sillon se referme sur une longueur de 12 mm environ.
- Si la pâte a été confectionnée de façon convenable, le nombre de coups nécessaires doit être compris entre 15 et 20.
- Si ce nombre est supérieur à 22, on doit ajouter de l'eau et malaxer à nouveau pour obtenir une pâte convenable.
- Si ce nombre est inférieur à 15, il faut laisser évaporer l'eau suffisamment longtemps ou mieux refaire une nouvelle pâte, car on ne peut pas ajouter de la terre sèche à une pâte trop liquide.
- Lorsque le nombre de coups nécessaires à la fermeture du sillon est compris entre 15 et 20, on prélève de part et d'autre de la rainure, un échantillon de 10 g environ qui est placé dans une boîte à pesée (tarée) et fermée aussitôt.
- On réunit la terre restant que l'on malaxe un certain temps pour la sécher un peu, puis regarnit à nouveau la coupelle comme précédemment.
- On opère un nouvel essai qui doit donner un nombre de coups plus élevé et on prélève un nouvel échantillon.
- On fait de cette façon 5 essais dont le nombre de coups s'étale de 15 à 35.

Les 5 boîtes sont alors pesées et placées ouvertes dans une étuve à 105°.

La pâte restant est alors roulée sur plaque de verre pour accélérer sa dessiccation.

On forme un fuseau qu'on amincit progressivement jusqu'à obtenir un cylindre plein de  $\varnothing$  3mm environ (vérifier par comparaison avec la jauge prévue).

- si le fuseau se désagrège avant d'atteindre ce diamètre, humidifier la pâte et recommencer un nouveau fuseau.
- si le fuseau, arrivé à ce diamètre, reste plastique, continuer à rouler la pâte pour la dessécher davantage.
- La Limite de plasticité est atteinte lorsque le fuseau, long de 5 à 6 cm, se sépare en tronçons de 1 à 2 cm et lorsque son diamètre atteint 3 mm.
- Les morceaux de fuseau sont réunis dans une boîte à pesée (tarée) que l'on referme aussitôt.
- Opérer un 2<sup>e</sup> essai de la même façon.
- Peser les 2 boîtes, puis les placer, ouvertes, dans une étuve à 105°

Après 24h de dessiccation, peser les 7 boîtes à tare; porter tous les poids sur la feuille de travail et effectuer les calculs indiqués.

- Limite de Liquidité. Porter sur le graphique, à droite de la feuille de travail :

- en ordonnées le % d'eau fixée lors de chaque essai
- en abscisses le nombre de chocs

Les 5 points ainsi déterminés doivent se trouver sur une droite (on admet 4 points).

L'intersection de cette droite avec la ligne de 25 coups définit la Limite de Liquidité.

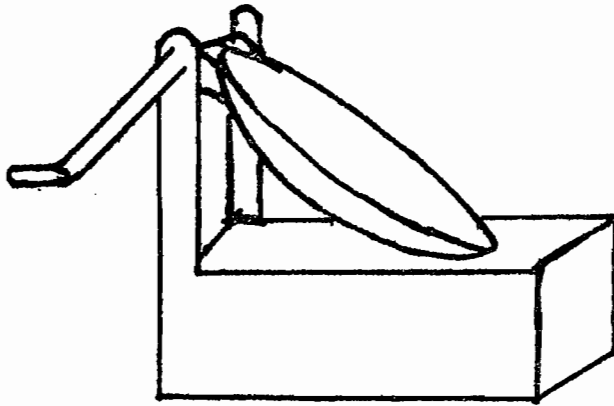
- Limite de plasticité. On prend la moyenne des 2 essais qui ne doivent pas différer de plus de 2%.



Matériel  
utilisé

Sols

Limites d'Atterberg  
Liquidité - Plasticité



Appareil de Casagrande

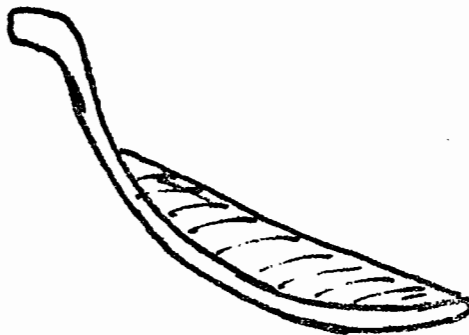


Sols argileux

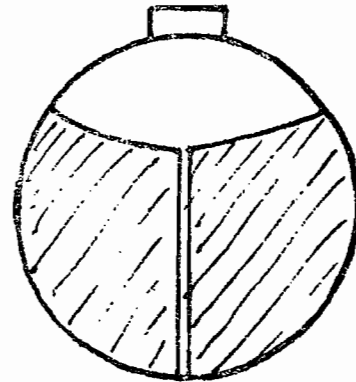


Sols sableux

Couteaux pour ouvrir le sillon



remplissage de la coupelle



Tracé du sillon



Jauge pour mesurer la fermeture  
du sillon

Sols

opérateur

Nom

Visa

Transcrit

le - - - - -

Série

limites d'Atterberg

Commencé

Le - - - - -

Terminé

le - - - - -

Vérifié

(Visa)

Relève d'activité



nombre d'échons =

1

N° Labo

Limite de liquidité

Observations

Essai n°	1	2	3	4	5	
heure début essai						
nombre de coups						
N° boîte à tare						
Séchage de - - - - - à - - - - -						
Pds tot. humide (a)						
Pds tot. Sec (b)						
Tare (c)						
Pds sol sec (b-c)						
Pds eau (a-b)						
% eau $\frac{f \times 100}{e}$						

Limite de liquidité =

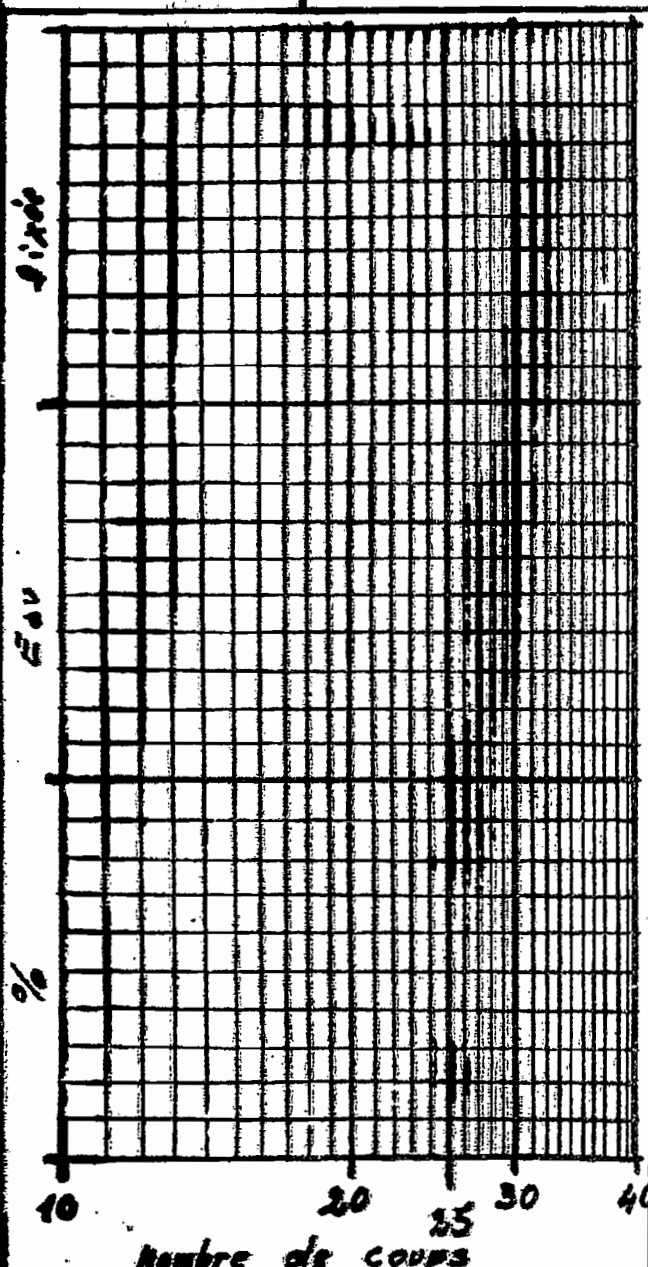
Limite de Plasticité

(sur 5° essai)

	1	2
N° boîte à tare		
Séchage de - - - - - à - - - - -		
Pds tot. hum. (a)		
Pds tot. Sec. (b)		
Tare (c)		
Pds sol sec b-c		
Pds eau a-b		
% eau $\frac{f \times 100}{e}$		

N.B. tous les poids sont exprimés en g. et arrondis au mg.

Limite de plasticité



A-48

GENERALITES	SOLS
	Limite de Retrait

### Définition

La limite de retrait est la teneur en eau à partir de laquelle le volume d'un sol cesse de diminuer quand sa teneur en eau décroît.

### PRINCIPE DE LA MESURE

- L'échantillon est humidifié de façon à obtenir une pâte (teneur en eau supérieure de 10% à la limite de liquidité); après gonflage de 2 h, on confectionne une éprouvette en remplissant une coupelle de volume connu.
- Après pesée, l'éprouvette est séchée à l'air durant 5 h puis à l'étuve durant 16 h.
- Une nouvelle pesée permet de connaître la quantité d'eau perdue.
- Le volume de l'éprouvette est ensuite déterminé par déplacement de mercure.

Avec ces données on peut calculer :

$$\text{Limite de retrait} = \frac{\text{Eau perdue (en g)} - \text{retrait ( en cc)}}{\text{Poids sec ( en g)}} \times 100$$

- on effectue 3 mesures sur chaque échantillon, les écarts doivent être inférieurs à 10 % en valeur relative et on prend la moyenne.

### REPRODUCTIVITE DE LA METHODE

9 essais d'un même échantillon ont été effectués ( 3 séries de 3 essais en 3 jours différents); pour une teneur moyenne de 19.773, l'écart type est de 1,16.

N.B. - 3 chiffres différents de plus de 10 % ont été éliminés; si on en tenait compte, la teneur moyenne serait de 20,411 et l'écart type de 3,526.

### RENDEMENT

- Un opérateur peut effectuer 4 échantillons par jour (12 déterminations)

MATERIEL NECESSAIRE

- Une plaque de verre de 20x20 cm pour préparation de la pâte.
- Spatule et réglette métalliques.
- 12 coupelles métalliques (de  $\varnothing = 45$  mm; h = 12 mm (Vol. environ 17cm<sup>3</sup>)
- Un disque de plexiglas  $\varnothing = 80$  mm épais de 5 mm portant au centre 3 pointes en forme de triangle équilatéral de 25 mm de côté destiné à raser le mercure.
- Une plaque de verre de 20 x 30 cm montée sur 4 vis permettant de la placer bien horizontalement.
- Un couvercle de boîte de pétri de  $\varnothing 10$  cm où s'opère le remplissage au mercure des coupelles.
- Un cristalliseur de  $\varnothing 50$  mm et h. 40 mm.

PRODUITS NECESSAIRES

- 1 kg de mercure
- 1 tube de vaseline

Mode opératoire	SOLS
	Limite de retrait

- on opère sur un échantillon passant au tamis de 0,4mm et séché à l'air
  - peser 70 g de sel sec , faire une pate en ajoutant la quantité d'eau correspondant à la limite de liquidité +10 %. Bien malaxer sur une plaque de verre et laisser gonfler durant 2 heures .
  - les coupelles sont numérotées , tarées et le volume a été déterminé par pesée pleines de mercure.
  - pour faciliter le retrait de l'éprouvette enduire l'intérieur des coupelles d'une pellicule de vaseline
  - garnir 3 coupelles de chaque échantillon en opérant par tiers et tapant l'éprouvette de façon à éviter toute inclusion de bulle d'air . Remplir les coupelles jusqu'à débordement et enlever l'excès en arasant avec une règle métallique.
  - nettoyer soigneusement l'extérieur des coupelles puis les peser aussitôt ( colonne c de la feuille d'analyse )
  - laisser secher les coupelles à l'air durant 5h puis les placer dans une étuve à 105° durant 16h environ ( une nuit )
  - sortir les coupelles de l'étuve, laisser refroidir en dessiccateur et peser ( colonne d de la feuille d'analyse )
  - l'éprouvette de sol sèche est retirée de la coupelle et placée sur une plaque de verre
  - la coupelle est remplie a ras bord de mercure et l'excès chassé par application de la plaquette a 3 joints, puis elle est placée dans un cristallisoir taré ( colonne f de la feuille d'analyse )
  - l'éprouvette est alors posée sur le mercure puis plongée dans le liquide à l'aide de la même plaquette a 3 joints
  - les opérations sont effectuées sur une surface bien horizontale et l'éprouvette maniée avec grandes précautions .
  - le cristallisoir contenant le mercure déplacé dans cette dernière opération est alors pesé ( colonne g de la feuille d'analyse )
- Une fois les mesures terminées casser l'éprouvette pour vérifier qu'il n'y avait pas d'inclusion de bulles d'air.

Sols	Nom =	Visa =	Le - - - - -	
Limite de retrait	Commencé Le - - - - -	Terminé Le - - - - -	Vérifié (Visa)	Relève d'activité <input type="checkbox"/>
				Nombre d'éch <sup>ons</sup> = 156

N <sup>o</sup> abo	Confection de la pâte					Garnissage des Coupelles			Séchage		Poids Total sec (g)	Volume retrait		observations
	Rappel Limite liquide (%)	Eau nécess. LL + 10% (%)	PE g	Eau ajoutée cc	Temps de gonfl. h	no Coupelle	Tare Coupelle (g)	Poids Total humide (g)	à l'air	à 105°		Tare Cristalliseur (g)	Poids Cristalliseur + H <sub>2</sub> O de plo. (g)	
					date: / / de h à h				date: / / de h à h	du / / à h au / / à h				
A														
B														
C														
A														
B														
C														
A														
B														
C														
A														
B														
C														

N <sup>o</sup> abo	c-a=h	d-a=i	$\frac{g-p}{j}$	$\frac{j}{1355}=k$	h-i=l	b-k=m	l-m=n	$\frac{0 \times 100}{n}=R$	Retrait moyenne D R	Observations	no	Coupelles Vol. (b)	Tare gr.
A											1	16,77	22,45
B											2	16,70	22,87
C											3	16,77	22,93
A											4	16,71	22,06
B											5	16,66	21,60
C											6	16,70	21,00
A											7	16,65	22,04
B											8	16,70	22,53
C											9	16,77	22,58
A											10	16,60	22,76
B											11	16,73	22,58
C											12	16,75	22,97

M. GOUZY

**L'ANALYSE MINERALE DES PRODUITS NATURELS**  
**ROCHES - SOLS - EAUX - VEGETAUX**

---

**ORGANISATION ET METHODES**  
**POUR UN LABORATOIRE D'ANALYSES DE SERIE**

---

**TOME III**  
**SOLS ROCHES MINERAUX**  
**(Elements Majeurs)**

---

**OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER**

---

---

**CENTRE D'ADIPODOUMÉ - CÔTE D'IVOIRE**

---

**B. P. 20 - ABIDJAN**



CENTRE D'ADIOPODOUME

L'ANALYSE MINERALE DES ELEMENTS NATURELS

---

TOME **III**

---

SOLS ROCHES MINERAUX

(Dosage des éléments majeurs)

par

M. GOUZY



# PLAN GENERAL

---

## TOME I

ORGANISATION ET INSTALLATIONS  
PREPARATION DES ECHANTILLONS

## TOME II

DETERMINATIONS DE  
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

## TOME III

ANALYSES DES SOLS ET ROCHES  
( Eléments courants )

## TOME IV

ANALYSES DES EAUX  
ANALYSE DES VEGETAUX  
ELEMENTS TRACES  
SOLUTIONS TITREES

## TABLE DES MATIERES DU TOME III

### Première Partie

- 1 - Extraction et dosage d'éléments minéraux sous forme échangeable, assimilable, libre etc ...

---

#### Chapitre I

- 2 - Complexe échangeable

##### Dans les sols ni calcaires ni salés

- 3 - Généralités  
5 - Produits et matériel nécessaires  
9 - Préparation des solutions  
11 - Extraction par percolation sur colonne B.E. et C.E.  
15 - Extractions successives en bécher des B.E.  
17 - Dosage Ca Mg Na K échangeables par photométrie de flamme  
20 - Dosage Ca Mg échangeables par Complexométrie  
24 - Détermination de la Capacité d'échange, par extractions successives en bécher  
27 - Détermination de la Capacité d'échange, dosages Ca et Cl par colorimétrie au Technicon  
28 - Détermination de la Capacité d'échange, dosages Ca et Cl par volumétrie

##### Dans les sols calcaires ou salés

- 37 - Généralités  
40 - Extraction des Sels solubles  
42 - Détermination des Sels solubles -  $\text{CO}_3^{--}$  par gravimétrie  
45 - " " "  $\text{Cl}^-$  par volumétrie  
46 - " " "  $\text{SO}_4^{--}$  par gravimétrie  
47 - " " " Ca Mg par complexométrie  
48 - " " " Na K par photométrie de flamme

---

#### Chapitre II

- 49 - Fer libre - Fer facilement soluble

- 50 - Fer libre, méthode Deb - Généralités
  - 51 - " " " " - Mode opératoire
  - 63 - " " méthode Endredy - Généralités
  - 64 - " " " " - Appareillage
  - 65 - " " " " - Mode opératoire
  - 66 - Fer facilement soluble - Généralités
  - 67 - " " " - Appareillage
  - 68 - " "" " - Mode opératoire
- 

### Chapitre III

- 69 - Phosphore assimilable
  - 70 - " " - Methode Olsen - Généralités
  - 72 - " " " " - Mode opératoire
  - 79 - " " - Méthode Truog - Généralités
  - 80 - " " " " - Mode opératoire
- 

### Chapitre IV

- 83 - Manganèse " Soluble "
  - 84 - " " - Mode opératoire
- 

## Deuxième Partie

- 86 - Eléments totaux
- 

### Chapitre I

- 87 - Bases Totales
  - 88 - attaque nitrique - Généralités
  - 90 - " " - Mode opératoire
  - 97 - attaque fluo-sulfurique - Généralités
  - 99 - " " - Mode opératoire
-

## Chapitre II

106 - Analyses Générales

## Chapitre III

110 - Silice

111 - attaque triacide - Généralités

113 - " " - Mode opératoire

117 -- fusion alcaline - Généralités

119 - " " - Mode opératoire

125 - quartz en présence de silicates - Généralités

127 - " " " - Mode opératoire

## Chapitre IV

128 - Alumine

129 - complexométrie - Généralités

130 - " - Mode opératoire

133 - " - Dosage ampérométrique

135 - décomplexion

136 - en présence de grandes quantités de fer, par précipitation au benzoate

137 - en présence de quantités importantes de Phosphore par précipitation du phosphate

## Chapitre V

138 - Fer

139 - Fer total

140 - " " volumétrie au bichromate - Généralités

142 - " " " " - Mode opératoire

146 - " " " " - dosage potentiométrique

151 - " " par iodométrie

153 - Fer ferreux

154 - " " par attaque de Berzelius

157 - " " par méthode de Bilgrami

## Chapitre VI

158 - Manganèse

160 - colorimétrie de  $MnO^4$

164 - absorption atomique

167 - méthode de Volhard

## Chapitre VII

- 171 - Titane
- 172 - colorimétrie à l'eau oxygénée
- 177 - volumétrie au permanganate

## Chapitre VII

- 180 - Phosphore
- 181 - colorimétrie - Généralités
- 182 - " du bleu de molybdène
- 187 - " du phosphomolybdovanadate
- 189 - précipitation du phosphate ammoniaco-magnésium

## Chapitre IX

- 191 - Calcium - Magnésium
- 192 - complexométrie - Généralités
- 194 - " - Mode opératoire
- 199 - absorption atomique

## Chapitre X

- 201 - Sodium - Potassium
- 202 - photométrie de flamme

## Chapitre XI

- 205 - Perte au feu
- 206 - Mode opératoire

## Chapitre XII

- 208 -  $\text{CO}_3^{--}$
- 209 - gravimétrie - Appareil de Schroedter
- 211 - gazométrie - Calcimètre Bernard

## Chapitre XIII

- 213 - Soufre
- 214 - ~~S total~~-gravimétrie du sulfate de baryum
- 216 - " - turbidimétrie du sulfate de baryum
- 220 - S sulfate

---

## Troisième Partie

- 221 - Matières organiques des sols

## Chapitre I

- 222 - Azote
- 223 - Azote total - méthode de Kjeldahl - Généralités
- 225 - " " " " - Appareillage
- 226 - " " " " - Mode opératoire
- 229 - " " méthode colorimétrique - Généralités
- 231 - " " " " - Mode opératoire
- 239 - Azote minéral et minéralisable - Généralités
- 241 - " " " " - Mode opératoire
- 244 - " " " " - nitrique
- 248 - " " " " - ammoniacal

---

## Chapitre II

- 253 - Carbone organique
- 254 - Fixation prise d'essai
- 255 - Préparation des solutions
- 256 - méthode Walkley et Black - Généralités
- 258 - " " " " - Mode opératoire
- 260 - méthode Anne - Généralités
- 262 - " " " " - Mode opératoire
- 264 - Carbone minéralisable

---

## Chapitre III

- 265 - Matières Humiques
- 267- méthode rapide au pyrophosphate - Généralités
- 269 - " " " " - Mode opératoire
- 277 - méthode classique par extraction à pH 7,10,12- Généralités
- 279 - " " " " " " - Mode opératoire
- 283 - méthode Dabin - Généralités
- 285 - " " " " - Mode opératoire

---

## Chapitre IV

- 297 - Séparation des Acides Humiques par électrophorèse sur papier
  - 298 - Généralités
  - 299 - Mode opératoire
-

## Première Partie

Extraction et dosage d'éléments minéraux sous forme échangeable, assimilable, libre, etc...

---

CHAPITRE I     =     Complexe échangeable

CHAPITRE II    =    Fer libre et facilement soluble

CHAPITRE III   =    Phosphore assimilable

CHAPITRE IV    =    Manganèse soluble

## CHAPITRE I

### Complexe échangeable

Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes utilisées

a/ pour l'analyse des sols ni calcaires ni salés

- divers modes de mise en solution ( percolation ou extractions successives )
- divers modes de dosage ( volumétrie, colorimétrie, photométrie de flamme )

b/ pour la détermination des sols solubles dans les sols calcaires ou salés.



GENERALITES	SOLS ni calcaires ni salés
	Complexe échangeable

Nous utilisons pour cette détermination la méthode mise au point par le Laboratoire ORSTOM de Bondy et décrite par PELLOUX :

- Déplacement des cations échangeables par l'acétate d'ammonium
- Saturation de l'ensemble des sites d'échange par chlorure de calcium
- Déplacement du Ca fixé par le nitrate de potassium.

Nous avons adopté, pendant des années, le système de percolation sur colonne après dilution de l'échantillon avec du quartz. Mais nos chiffres de capacité d'échange sont généralement inférieurs à ceux de Bondy. Nous avons essayé divers systèmes dans l'espoir d'obtenir des chiffres plus élevés :

- a - percolations en flacons de plastique obturés par un disque de papier filtre puis entre 2 disques de feutre. Cela ne nous a pas donné de résultats plus élevés mais par contre, nous a amené de nombreux inconvénients : bouchage des filtres et prolongation, durant des temps très longs, de la percolation (parfois plusieurs jours au lieu de 3 h sur colonne).
- b - Nous avons également essayé d'opérer le déplacement des bases échangeables et la détermination des capacités d'échange sur 2 prises différentes : là aussi, nous n'avons pas obtenu de résultats plus élevés.

Actuellement, nous opérons :

- sur 2 prises différentes bases échangeables et capacité d'échange
- dilution de l'échantillon avec de la pâte de cellulose.
- extractions successives, en bocher, par de petites quantités de réactif qui sont ensuite soigneusement décantées sur filtre. Nous avons craint qu'une partie de l'argile passe dès le début sur filtre et fausse le résultat mais il n'en est rien : cette quantité d'argile est extrêmement faible et d'autre part, elle est parfaitement en contact avec les solutions.

Mais encore là, nous retrouvons à peu de chose près, nos chiffres habituels. Néanmoins, nous avons maintenu cette façon d'opérer car le contact échantillon - réactifs nous semble bien meilleur que dans les colonnes, les souillures sont plus facilement évitées et l'opération est plus aisée.

Enfin, nous avons poussé au maximum

- la reproduction des opérations dans leur moindres détails
- l'exactitude et le soin apportés dans la confection des diverses solutions salines
- la précision des méthodes de dosage des éléments extraits
- nous utilisons la pâte de cellulose Durieux et les filtres " sans cendres" (qui sont absolument exempts de Ca).

#### EXPRESSION des RESULTATS

en milliéquivalent pour 100 g de sol séché à l'air à température ambiante.

#### REPETABILITE

Un grand nombre d'essais effectués sur un échantillon sableux, nous ont donné les écart-types suivants :

Ca	teneur moyenne	1,87 meq.	écart type	0,13
Mg	" "	1,34 "	" "	0,12
K	" "	0,22 "	" "	0,12
Na	" "	0,06 "	" "	0,009
Capacité d'échange	" "	6,12 "	" "	0,51

#### RENDEMENT

par percolations sur colonnes, un opérateur peut traiter 60 échantillons par semaine; par extractions successives, 40 seulement; les déterminations d'éléments se font à la cadence de 30 à 40 à l'heure.

! PRODUITS et MATERIEL !	! SOLS !
! Complexe	! Echangeable !

## PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour TRAITER 1000 ECHANTILLONS

### I - Extraction par percolation sur colonnes

<u>Produits</u>	24 kg	Acétate d'ammonium
	25 l	Acide chlorhydrique
	47 kg	Chlorure de calcium
	21 l	Triéthanolamine
	50 kg	Nitrate de potassium
<u>Matériel</u>	70	Raviers de prélèvement (plastique 10x15x2,5cm)
	84	Bechers de 50cc forme basse en polyéthylène souple
	70	Colonnes de percolation
	40	Boîtes de pétri de Ø 60mm (couvercles de colonnes)
	70	Fioles jaugées de 250 cc
	70	Fioles jaugées de 500 cc
	350	Pilluliers plastique (tubes Caubère n° 337)
	350	Flacons plastique de 250 cc
	2	Bechers de 5 l
	2	Capsules porcelaine de 650 cc

### II - Extractions successives en becher

<u>Produits</u>	24 kg	Acétate d'ammonium
	47 kg	Chlorure de calcium
	21 l	Triéthanolamine
	50 kg	Nitrate de potassium
	1,100 kg	Pâte de cellulose Durieux
	1200	Filtres sans cendres filtration courante Ø185
<u>Matériel</u>	48	Raviers de prélèvement (plastique 10x15x2,5cm)
	44	Bechers de 50cc forme basse en polyéthylène souple
	50	Entonnoirs verre tige courte Ø 90 mm
	50	Verres de montre Ø 70 mm
	50	Verres de montre Ø 90 mm
	50	Bechers de 250 cc forme haute
	50	Agitateurs metal recouverts de plastique l : 17 cm
	2	Eprouvettes graduées de 100 cc
	4	Pissettes plastique de 1 l
	350	Pilluliers plastiques (tubes Caubère n°337)
	350	Flacons plastique de 250 cc
	4	Bechers plastique de 600 cc

III - Dosage des bases échangeables par photométrie de flamme ou absorption atomique

3,5 Bouteilles oxygène  
1,6 Bouteilles acétylène  
1,0 Bouteille hydrogène

IV - Dosage des bases échangeables par complexométrie (Ca, Mg) et photométrie de flamme (Na, K)

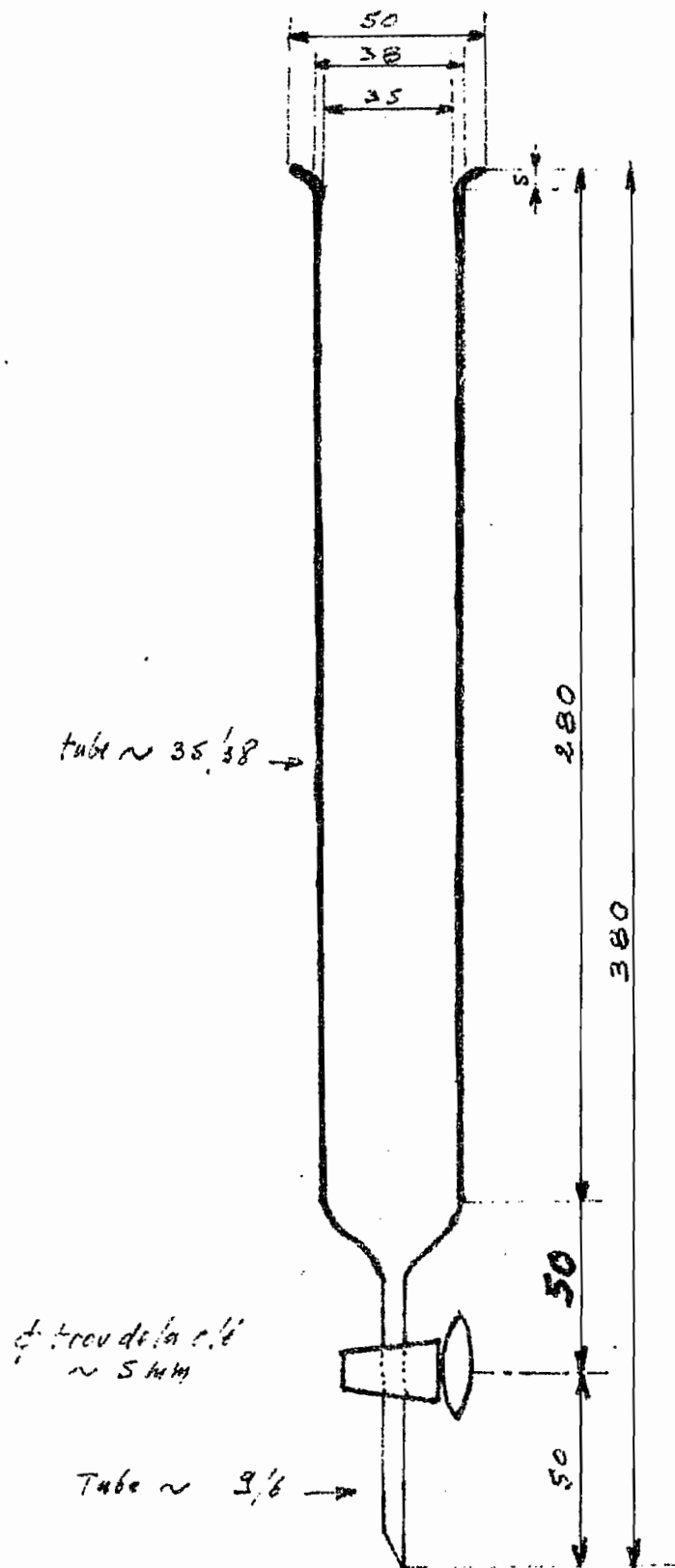
6 l Triéthanolamine  
0,150kg E.D.T.A.  
4 g Réactif de Patton et Reeder  
15 m Bande papier réactif pH 9,5 à 13  
15 m " " " pH 6,5 à 10  
7 l Acide nitrique  
14 l Acide chlorhydrique  
1 g Potasse caustique  
200 g Chlorure de sodium  
11 l Ammoniaque  
2,500 kg Sulfate ferreux technique  
600 g Cyanure de potassium  
1,2 g Noir ériochrome T

V - Capacité d'échange - Dosage de Ca et Cl par colorimétrie au Technicon

6 l Diéthylamine  
20 g Cyanure de potassium  
3,5 g Phthaleine complexone  
600 g Sulfate ferrique et d'ammonium  
14 l Acide nitrique  
5 g Thiocyanate mercurique  
1 kg Acétate de sodium  
Tubes de pompe Technicon :  
7 orange 3 bleu  
3 noir 8 violet-blanc  
2 orange-violet 3 vert  
2 rouge 2 violet  
2 blanc

VI - Capacité d'échange - Dosage volumétrique de Ca (complexométrie) et Cl<sup>-</sup> (Volhard )

5 l Ammoniaque  
6 l Triethanolamine  
100 g E.D.T.A.  
2 g Réactif Patton et Reeder  
1 g Potasse caustique  
15 m Papier réactif pH 9,5 à 13  
100 g Chlorure de sodium  
16 l Acide nitrique  
3,500l Nitrobenzène  
30 l Solution titrée de nitrate d'argent N/20  
25 l " " sulfo cyanure de potassium N/20



Colonnes de perçage

IRSTOM - Abidjan

(Toutes dimensions en mm)

PREPARATION DU QUARTZ	S O L S
	Complex échangeable

- Sécher à l'étuve à infra-rouges du sable d'Azaguié
- Le passer sur une colonne de deux tamis de 1,5 mm et 0,5 mm
- On récupère seulement la partie restante entre les deux tamis.
- Le sable est ensuite lavé sous circulation d'eau.
- Placer ensuite, environ 3 kg de sable dans un bécher de 10 l. avec 3 l. d'acide chlorhydrique. Chauffer au bain de sable pendant 24 heures en agitant de temps à autre.
- Décanter l'acide, laver à l'eau, remettre à chauffer sur le bain de sable pendant 24 heures avec 1 litre d'acide chlorhydrique et 4 litres d'eau. Décanter l'acide dilué, laver longuement sous circulation d'eau.
- Laver encore 3 fois par décantation avec de l'eau permutée bien égoutter et placer dans de grandes capsules de porcelaine.
- Calciner le sable ainsi lavé à 1.000° pendant toute une journée.
- Après refroidissement conserver en flacons de plastique.

PREPARATION DES SOLUTIONS	S O L S
	Complexe Echangeable

### Acétate d'ammonium ~ M, pH 7

- Peser 1,542 kg d'acétate d'ammonium cristallisé.
  - les placer dans le baril de 30 litres
  - ajouter de l'eau permutée jusqu'au repère de 20 litres
  - placer sous l'agitateur et agiter jusqu'à dissolution complète.
  - s'il reste dans le 2° baril de l'acétate d'ammonium de la série précédente, le joindre à celui qui vient d'être préparé et bien agiter pour homogénéiser la solution.
  - vérifier le pH qui doit être à 7,0
- Si le pH est  $> 7,1$  ajouter quelques gouttes d'acide acétique en agitant jusqu'à descendre à 7,0
- Si le pH est  $< 6,9$  ajouter quelques gouttes d'ammoniaque en agitant jusqu'à atteindre 7,0

### Chlorure de calcium ~ N, tamponné à pH 7

- placer le grand baril sous l'agitateur
- peser 2,572 kg de chlorure de calcium ( $\text{Ca Cl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) et les placer dans le baril. Ajouter de l'eau permutée jusqu'au 1° repère (25 litres). Agiter jusqu'à dissolution complète.
- pendant ce temps, préparer dans un b  cher de 5 litres le mélange suivant :

Eau	3.000 cc
Triéthanolamine	525 cc
Acide nitrique	175 cc

bien agiter.
- quand le chlorure de calcium est entièrement dissous, ajouter, sans arrêter l'agitateur, le mélange Eau, Triéthanolamine, acide nitrique. Compléter ensuite avec de l'eau permutée jusqu'au repère de 35 litres.

- s'il restait dans les réservoirs de percolation du chlorure de calcium N d'une opération précédente l'ajouter à ce moment dans le baril. Bien agiter pour homogénéiser la solution.
- sans arrêter l'agitateur, introduire dans la solution, les électrodes du pH mètre
- on doit avoir un pH de 7,0

Si le pH est  $> 7,0$

ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique dilué au 1/2 jusqu'à atteindre 7,0

Si le pH est  $< 7,0$

ajouter goutte à goutte de la triéthanolamine jusqu'à atteindre 7,0

#### Chlorure de Calcium $\sim$ N/50

Peser 51,45 g de chlorure de calcium, les placer dans le baril, ajouter de l'eau permutée jusqu'au repère de 35 litres. Bien agiter pour tout dissoudre. Ajouter alors la solution de  $\text{Ca Cl}_2$  N/50 pouvant rester des opérations précédentes. Bien agiter pour homogénéiser. Vérifier le pH qui doit être de 7,0

Si le pH est  $> 7,0$

ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique dilué au 1/2 jusqu'à atteindre 7,0

Si le pH est  $< 7,0$

ajouter goutte à goutte de la triéthanolamine jusqu'à atteindre 7,0

#### Nitrate de Potassium $\sim$ N

- Peser <sup>kg</sup> 3,535 de nitrate de potassium les placer dans le baril, ajouter de l'eau permutée jusqu'au repère de 35 L
- agiter jusqu'à dissolution complète
- joindre alors la solution pouvant rester de la série précédente, homogénéiser.
- Vérifier le pH qui doit être de 7,0.

Si le pH est  $> 7,0$

ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique dilué au 1/2 jusqu'à atteindre 7,0

Si le pH est  $< 7,0$

ajouter goutte à goutte une solution de potasse caustique à 100 g/l jusqu'à atteindre 7,0.



METHODE D'ANALYSE	S O L S
	Complexe échangeable Sols ni calcaires ni salés

## A. - Percolations

### Prélèvement - Pesée

La boîte entière de terre fine doit être passée au partiteur jusqu'à obtenir environ 40 à 50 g d'échantillon. Placer le prélèvement dans des béchers de 50 cc marqués au numéro de l'échantillon.

Prélever en même temps et de la même façon environ 60 g d'échantillon témoin indiqué au bas de la feuille de travail (généralement l'échantillon x) .

Etaler cette prise dans un plateau, bien mélanger à la spatule, étaler sur toute la surface du plateau et prélever par points sur toute l'épaisseur de la couche, en suivant médianes et diagonales.

Peser ainsi 20 g d'échantillon. La terre restant dans le plateau est jetée, le bécher est nettoyé au pinceau et la prise d'essai placée dedans.

### Préparation des colonnes de percolation

- placer au fond de chaque colonne un tampon de coton cardé, puis 10 g de quartz (mesure en plastique).
- dans le bécher contenant la prise d'essai, ajouter 30 g de quartz (3 mesures) et bien mélanger avec la spatule.
- faire passer dans la colonne le mélange quartz-terre et bien nettoyer le bécher avec un pinceau.
- faire tourner lentement la colonne inclinée à 45° pour homogénéiser le mélange, puis la replacer sur le support et ajouter encore 10 g de quartz (une mesure).
- après le 30° échantillon, placer dans la colonne suivante un blanc : coton + 50 g de quartz (5 mesures), puis un témoin.
- après le 60°, ou dernier échantillon placer également un blanc et un témoin.

- noter sur la feuille de percolations le numéro de colonne de chaque échantillon, blanc ou témoin.
- placer derrière chaque colonne une fiole jaugée de 250 cc marquée du numéro de l'échantillon et couvrir chaque colonne d'un petit cristalliseur renversé.

#### B. - Extraction des bases échangeables

- préparer la solution d'acétate d'ammonium environ M comme il est dit sur la feuille de "préparation des solutions" et la passer dans les réservoirs.
- brancher le tuyau d'arrivée de la solution sur le bas de la colonne, ouvrir légèrement le robinet de façon que la solution monte lentement dans la colonne sans laisser de bulle d'air. Quand la colonne est pleine jusqu'à 1 cm du bord fermer le robinet, débrancher le tuyau, mettre en place la fiole de 250 cc.
- opérer de même pour chaque colonne, même les blancs.
- quand toutes les colonnes sont garnies régler les robinets de façon à laisser tomber dans la fiole de 250 cc une goutte toutes les deux secondes. De cette façon la percolation durera 3 heures.
- lorsque les fioles de 250 cc sont pleines jusqu'à 1 cm environ du trait de jauge, fermer les robinets.
- les colonnes doivent à ce moment là rester garnies de liquide légèrement au-dessus du mélange sol-quartz.
- enlever les fioles jaugées, compléter au trait de jauge avec de la solution d'acétate d'ammonium, boucher et bien agiter. Transvaser ensuite dans des flacons de 250 cc en plastique (marqués d'un cercle bleu) sur lesquels on porte le numéro de l'échantillon. Ces flacons sont rangés dans des portoirs sur lesquels sont notés les numéros de séries.

#### C. - Détermination de la capacité d'échange

##### I. Saturation

Placer sous les colonnes des erlens de 500 cc sans numéros mais marqués d'un trait de repère à volume 500 cc

Percoler (débit de 4 gouttes à la seconde) avec la solution environ N de chlorure de calcium, ce qui permet de passer 500 cc en 3 heures.

N.B. La fin de la journée de travail arrive en cours de cette percolation. Fermer les robinets et laisser les colonnes pleines de liquide jusqu'au lendemain où l'on continue l'opération sans tenir compte du temps d'arrêt.

## II. Lavage

Une fois les 500 g de solution écoulés (erlens pleins jusqu'au trait de repère) laisser le liquide descendre à ras du niveau supérieur du mélange sol-quartz, et continuer la percolation avec le chlorure de calcium N/50. Les erlens ayant servi à la percolation précédente sont vidés et placés à nouveau sous les colonnes. Percoler de la même manière 500 cc de la solution N/50 de chlorure de calcium mais à la fin de la percolation, laisser égoutter entièrement les colonnes.

## III. Déplacement

Remplir les colonnes de la solution de nitrate de potassium environ N, par le bas comme il a été expliqué pour la première percolation à l'acétate de sodium. Placer ensuite sous les colonnes des fioles jaugées de 500 cc et percoler à la vitesse de 4 gouttes / seconde jusqu'à ce que les fioles jaugées soient pleines, ce qui demande 3 heures.

Compléter autrait de jauge, bien agiter et transvaser en flacons de plastique, cerclés de rouge, marqués du numéro des échantillons.

Noter sur le portoir les numéros des séries.

serie

Le.

nombre

d'echans =

[illegible]

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Bases Echangeables Extractions successives

## I PRELEVEMENT

On opère sur l'échantillon de "terre fine" obtenu à la passoire (trous ronds) de 2,5 mm.

La totalité de l'échantillon est passée au partiteur jusqu'à obtenir environ 60 g d'échantillon sur lesquels on prélèvera 2 prises de 20 g chacune destinées - l'une à l'extraction des bases échangeables  
- l'autre à la détermination de la capacité d'échange.

Ces prises sont posées avec les précautions habituelles (mélange dans un ravier, prélèvement par points sur toute l'épaisseur de la couche, selon les médianes et les diagonales) sur une balance sensible à 10 mg.

## II PREPARATION du MATERIEL

On prépare sur la paillasse

- des entonnoirs de  $\varnothing$  90 mm, tige courte garnis de papier sans cendres pour filtration courantes de  $\varnothing$  185 mm, et couverts de verres de montre de  $\varnothing$  90 mm.
- des bechers de 250 cc forme haute dans lesquels on place :
  - 50 cc d'acétate d'ammonium M
  - un agitateur
  - une tablette de pate de cellulose (0,9 g) qui est déchiquetée après trempage suffisant.

et recouvre d'un verre de montre de  $\varnothing$  70 mm

- sous les entonnoirs, on installe des fioles jaugées de 250 cc marqués au n° de l'échantillon.
- On dispose pour le rinçage des bechers d'une pissette garnie d'acétate d'ammonium M
- les additions de solution sont effectuées avec un becher en plastique de 600 cc et une éprouvette graduée de 50 cc.

### III DEPLACEMENT

Les prises d'essai sont posées dans de petits bechers de 50 cc en plastique puis alignées sur la paillasse.

Les séries habituelles sont de 2 fois 20 échantillons; après le 20e échantillon, placer un blanc et un échantillon témoin; après le 40e échantillon, répéter un blanc et un échantillon témoin.

- Verser la prise d'essai dans le becher de 250 cc, rincer d'un jet de pissette.
- bien agiter; couvrir d'un verre de montre; laisser reposer.
- Quand cette opération a été répétée sur les 44 bechers, revenir au 1er échantillon.
- Décanter très soigneusement le plus possible de solution claire sur l'entonnoir; recouvrir celui-ci de son verre de montre.
- Avec l'éprouvette, verser 50 cc d'acétate d'ammonium dans le becher en rinçant les parois; agiter; couvrir de son verre de montre.
- Répéter l'opération sur l'échantillon suivant .

Ces extractions sont répétées 2 fois encore de la même façon ( 200 cc de solution ).

La 4e fois : ajouter seulement 30 cc de <sup>Acétate</sup>~~chlorure~~ d'ammonium

- Quand tous les bechers ont été chargés, on revient au 1er, agite vivement et passe tout le contenu sur le filtre. D'un jet de pissette le becher est rincé et la solution versée sur l'entonnoir.
- On laisse écouler complètement, retire les fioles jaugées et complète au trait de jauge.

Les solutions sont soigneusement homogénéisées par agitation puis on en remplit des tubes pilluliers en plastique de volume 50cc. Ces tubes sont rangés en portoirs et stockés. Ils seront, par la suite, directement placés sur le plateau du préleveur d'échantillon de la spectrométrie.

Cette opération complète occupe un opérateur durant 5 h environ.

PREPARATION DES SOLUTIONS D'ETALONNAGE	S O L S
	<u>Bases échangeables</u> Ca - Mg - Na - K

Les titres des solutions sont calculés dans les conditions de l'analyse soit 20 g d'échantillon, volume à 250 cc.

Attention : toute la vaisselle utilisée doit être très soigneusement rincée à l'eau permutée.

### SOLUTION DE 0

Peser 77,1 g d'acétate d'ammonium que l'on fait dissoudre à l'eau permutée - passer en fiole jaugée de 1 l. Vérifier le pH qui doit être  $7 \pm 0,1$ .  
Pour une série complète de solutions d'étalonnage il faut préparer 5 l de solution 0.

Ca 3,125 méq. = 50 mg/l

Prélever à la pipette 50 cc de solution étalon de Ca à 1 mg/cc, les passer dans un bécber de 250, couvrir d'un verre de montre, évaporer lentement sur bain sable, jusqu'à ne plus avoir que 1 cc environ.

Ajouter alors 50 cc environ de solution de "0", bien agiter, transférer en fiole jaugée de 1 l.

Laver très soigneusement bécber et verre de montre avec la solution de "0". Passer les eaux de lavage dans la fiole jaugée, compléter le volume à 1 l avec la solution de "0".

Mg 3,1 méq. = 30 mg/l

Prélever à la pipette 30 cc de solution étalon de Mg à 1 mg/cc, passer en bécber de 250 cc et opérer strictement de la même façon que décrit ci-dessus pour le Ca.

Na 0,54 méq. = 10,4 γ /cc

Mesurer, avec une burette au 1/20, très exactement 10,4 cc de solution étalon à 1 mg/cc.

Verser cette solution dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter le volume avec la solution de "0".

K 0,32 méq. = 10 γ /cc

Mesurer, avec une pipette, très exactement 10 cc de solution étalon à 1 mg/cc.

Verser cette solution dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter le volume avec la solution de "0".

50

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Nombre

d'echantons:

Calcium  
acétylène :  
pression bouteille  
" appareil  
air comprimé :  
Sensibilité :  
Renforcement :  
Etalon : 50%  
Sol<sup>n</sup> 3,125  
rog<sup>t</sup> sur 3,125  
échelle K  
Magnésium  
hydrogène  
pression bouteille  
" appareil  
air comprimé  
Sensibilité :  
Renforcement :  
Etalon : 30%  
Sol<sup>n</sup> 3.10 meg  
rog<sup>t</sup> sur 3,  
échelle K  
Dilutions uti  
Sol<sup>n</sup> M d'ac



Sols

Nom :

Visa :

/e. ....

Bases échangeables

Commencé

Terminé

Vérifié

Relevé  
d'activitéNombre  
d'échantillons : $\text{Na} - \text{K}$   
(photométrie de flamme)

Le. ....

Le. ....

(Visa)

N°  
LaboN°  
d'ordredilution  
aliqu.  
cc  
(c) (d)Lecture  
sans  
dilution  
(e) (f)

Na

CALCULE

avec dilution Extr. en diff. r.

$\frac{d}{c} = \frac{f \times g}{e \times h}$   $\frac{20}{p \cdot e \cdot g} = \frac{\text{Vol. cc}}{250}$   $\frac{e \cdot j}{h \cdot k} = \frac{K}{Na}$

N°  
mes/ldilution  
aliqu.  
cc  
(c) (d)Lecture  
sans  
dilution  
(e) (f)

K

CALCULE

avec dilution Extr. en diff. r.

$\frac{d}{c} = \frac{f \times g}{e \times h}$   $\frac{20}{p \cdot e \cdot g} = \frac{\text{Vol. cc}}{250}$   $\frac{e \cdot j}{h \cdot k} = \frac{K}{Na}$

N°  
mes/lReglages  
du  
photomètre

Sodium

butane

appareil : 40 mm

air comprimé : 0,5

Sensibilité : 100

Renforcement : 4

Etalon 10,4% B.

Solon 0,54 meq/l

regle sur 5,4 échelle

K - lectures : 10 -

Potassium

butane

appareil : 40 mm

air comprimé :

Sensibilité : 100

Renforcement : 8

Etalon 10% B.

Solon 0,32 meq/l

regle sur 3,2 échelle

Lectures : 10 -

Dilutions

utilise

Solon d'acétate

d'ammonium -

blanc

résidu

19

PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	Ca et Mg Complexométrie dans les bases échangeables et la capacité d'échange

### TRIETHANOLAMINE à 50 %

- Mesurer avec une éprouvette de 500cc, 500cc de triéthanolamine et les passer dans un ballon de 1 l. Rincer plusieurs fois l'éprouvette à l'eau permutée et passer l'eau de rinçage dans le ballon. Compléter avec de l'eau permutée, bien agiter. Conserver en flacon de verre jaune.

### POTASSE 3 N

- Peser 84 g de potasse caustique (pastilles), les mettre dans un becher de 1 l. placé dans un bain refroidisseur. Ajouter lentement et en agitant constamment les pastilles, 500 cc d'eau permutée. Laisser bien refroidir; passer en pissette de plastique.

### REACTIF DE PATTON ET REEDER

- Peser, dans un petit mortier de porcelaine, 50 g de Chlorure de sodium (séché à l'étuve à 105°):
- Peser ensuite 50 mg de réactif de Patton et Reeder [acide (hydroxy-2 sulfo-4 naphtylazo-1) - 1 hydroxy-2 naphthoïque-3]
- Broyer pour bien homogénéiser
- Conserver en boîte de plastique dans un dessiccateur.

### TAMPON MAGNESIUM

- Dans un becher de 5l peser 125 g de chlorure d'ammonium
- mesurer 1,250 l. d'ammoniaque concentré  
1,250 l. de triéthanolamine  
2 l. d'eau permutée
- bien agiter pour dissoudre; passer en ballon de 5 l.
- compléter le volume à 5 l. avec de l'eau permutée. Bien agiter.

### CYANURE DE POTASSIUM

Produit extrêmement dangereux: à manipuler avec beaucoup de précautions.

- Peser 5 g de cyanure de potassium dans un becher de 250 cc, ajouter 80 cc d'eau permutée. Faire dissoudre à froid. Passer en fiole jaugée de 100 cc. Compléter le volume à l'eau permutée. Bien agiter. Conserver en flacon plastique bien bouché et étiqueté en rouge " POISON VIOLENT".

### NOIR ERIOCHROME T

Dans un petit mortier de porcelaine,

- peser 50 mg de noir ériochrome T
- " 50 g de chlorure de sodium (séché à l'étuve à 105°)
- broyer pour bien homogénéiser
- placer dans une boîte de plastique et conserver en dessiccateur.

### DENATURATION DES SOLUTIONS CYANUREES

Dans un jerrican de 20 l., bouchant bien, placer 20 g de sulfate ferreux. Quand les dosages de la somme  $\text{CaO} + \text{MgO}$  sont terminés, verser les solutions contenant du cyanure dans ce jerrican. Bien boucher, agiter.

Quand le jerrican est aux 3/4 plein, on le vide au dehors.

### COMPLEXON N/50

Voir préparation et contrôle au chapitre "Solutions Titrées".

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Ca et Mg par Complexométrie dans les bases échangeables et de la Capacité d'échange

## I DEPART des SELS AMMONIACAUX

Une aliquote des solutions de percolation (100 cc) est passée en bechers de 400 cc. Ajouter dans chacun 10 cc d'acide chlorhydrique concentré et 5 cc d'acide nitrique. Placer sur plaque chauffante et aller complètement à sec de façon à bien décomposer les sels ammoniacaux. Reprendre par 10 cc d'acide chlorhydrique à 10%. Quand tout est redissous (chauffer légèrement sous verre de montre), passer dans des ballons jaugés de 100 cc, compléter au trait de jauge avec de l'eau, boucher et bien agiter.

## II DOSAGE de la SOMME Ca + Mg

- Prélever, avec une pipette, 25 cc de solution d'extraction et les placer dans un erlen de 250 cc.
  - Ajouter goutte à goutte du tampon magnésium (pour Cyanure), jusqu'à obtenir pH 9 à 10. (vérifier en faisant des touches au papier indicateur).
  - Ajouter alors 30 cc de Tampon Mg (pour Cyanure) mesurés avec une éprouvette.
  - Ajouter ensuite 5 cc de solution de Cyanure de potassium à 10%.
- Attention: cette solution est très dangereuse, mesurer avec une éprouvette réservée à cela et prendre beaucoup de précautions : une très petite quantité peut tuer un homme.
- Ajouter un tout petit peu de Noir Eriochrome T (avec la mesure qui est dans la boîte).
  - Titrer avec une solution de Complexon N/50. La solution passe du bleu au vert.
  - Avant la fin du virage, quand la solution commence de changer de couleur, ajouter 10 cc d'ammoniaque concentrée. Les dernières gouttes de Complexon doivent être ajoutées très lentement.
  - Après le dosage : verser la solution que l'on vient d'analyser dans une bonbonne de "dénaturation", jamais dans l'évier puis se laver les mains soigneusement.

- Attention : si la solution prend une teinte marron, arrêter le dosage et prévenir le Chef de Laboratoire.

### III DOSAGE de Ca

- Prélever, avec une pipette, 50 cc de solution d'extraction et les placer dans un erlen de 250 cc.
- Ajouter 10 cc de Triéthanolamine à 50%.
- Ajouter goutte à goutte KOH 3N jusqu'à pH 13 (vérifier en faisant des touches au papier indicateur).
- Ajouter un tout petit peu de réactif de Patton et Reeder.
- En présence de Ca, la solution prend une teinte rose.
- Titrer par Complexon N/50 jusqu'à virage au bleu-vert.
- Noter sur la feuille d'analyse le volume de la prise d'essai et le nombre de cc de Complexon versé.

Attention : lorsqu'on ajoute KOH 3N, il peut se produire un précipité qui ne disparaît pas. Dans ce cas arrêter ce dosage et prévenir le Chef de Laboratoire.

### IV CALCULS - établis pour Complexon N/50

$$\text{Ca} \quad 1/ \quad \frac{N^{cc} \text{ Complexon versé pour l'échantillon}}{n^{cc} \text{ Complexon versé pour le blanc}} = \text{Complexon pour Ca (1)}$$

$$2/ \quad \frac{cc \text{ Complexon pour Ca} \times 0,02 \times Vol. Sol. \text{ en cc} \times 100}{P.E. \text{ en cc} \times Poids de sol percolé \text{ en g}} = Ca \text{ meq/100g}$$

$$\text{Mg} \quad 1/ \quad \frac{N^{cc} \text{ Complexon versé pour l'échantillon}}{n^{cc} \text{ Complexon versé pour le blanc}} = \text{Complexon pour Ca+Mg (2)}$$

$$2/ \quad \frac{\text{Complexon pour Ca} + \text{Complexon pour Mg}}{\text{Complexon pour Ca (1)}} = \text{Complexon pour Mg}$$

Ceci dans le cas où la prise d'essai pour Ca est la même que pour Ca + Mg

$$3/ \quad \frac{cc \text{ Complexon pour Mg} \times 0,02 \times Vol. Sol. \text{ en cc} \times 100}{P.E. \text{ en cc} \times Poids de sol percolé \text{ en g}} = Mg \text{ Meq/100g}$$

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Capacité d'échange par Extractions successives

## I PRELEVEMENT - PESEE

ont été opérés en même temps que la prise destinée aux bases échangeables; se reporter à ce chapitre.

## II PREPARATION du MATERIEL

On dispose sur la pailleasse

- des entonnoirs de  $\varnothing$  90 mm garnis de papier sans cendres pour filtrations courantes de  $\varnothing$  185 mm et couverts de verres de montre de  $\varnothing$  90mm
- sous ces entonnoirs, des erlens de 500 cc
- des bechers de 250 cc forme haute dans lesquels on place :
  - 100 cc de chlorure de calcium N
  - un agitateur
  - une tablette de pate de cellulose (0,9 g) qui est déchiquetée après trempage suffisant
- et recouvre d'un verre de montre de  $\varnothing$  70 mm
- on dispose, pour le rinçage des bechers, de 3 pissettes garnies de
  - chlorure de calcium N
  - " " N/50
  - nitrate de potassium N
- les additions de solutions sont effectuées à l'aide de bechers de plastique de 600 cc et d'éprouvettes graduées de 100 cc.

## III SATURATION

Cette opération doit débuter tôt le matin.

On opère, comme pour les bases échangeables, sur 2 séries de 20 échantillons auxquels on ajoute 2 blancs et 2 témoins.

Les prises d'essai de 20 g, posées dans des bechers en plastique de 50 cc, sont alignées sur la pailleasse. Puis chacune est passée dans le becher correspondant et l'on rince d'un jet de pissette.

Agiter; couvrir d'un verre de montre; laisser reposer.

Quand le dernier becher a été traité, revenir au premier :

- décanter soigneusement le maximum de solution claire sur le filtre, recouvrir celui-ci d'un verre de montre.
- ajouter, avec l'éprouvette, 10 cc de solution de  $\text{CaCl}_2$ , N en rinçant les parois du becher; agiter, couvrir de son verre de montre.
- répéter l'opération sur l'échantillon suivant.

Cette opération est répétée 2 fois encore de la même façon. (400cc de solution.)

La 4e fois, on ajoute seulement 70 cc de solution et, après repos, on agite vivement le contenu du becher et fait tout passer sur l'entonnoir. Rincer le becher d'un jet de pissette.

#### IV LAVAGE

Le lavage se fait sur filtre.

Quand la dernière portion de solution de saturation est écoulée :

- vider à l'évier les erlens contenant la solution filtrée et les remettre en place.
- avec une pissette garnie de chlorure de calcium N/50, laver soigneusement et abondamment les parois du filtre jusqu'à ce que le liquide arrive à  $\frac{1}{2}$  cm environ du haut du papier.
- laisser écouler complètement
- recommencer l'opération 10 fois.

#### V DEPLACEMENT

- A l'aide d'un jet de pissette remplie de nitrate de potassium N, repasser le mélange échantillon + pâte de cellulose dans les bechers de 250 cc qui ont été lavés entre temps.
- veiller à bien détacher les fractions d'échantillon collées au papier.
- cela nécessite environ 150 cc de solution
- Quand tout a été ainsi transvasé, agiter, couvrir d'un verre de montre, laisser reposer.
- Pendant ce temps, les erlens contenant la solution de lavage sont enlevés et remplacés par des fioles jaugées de 500 cc.
- Puis décanter soigneusement sur les entonnoirs le maximum de solution claire et les couvrir d'un verre de montre.
- Verser dans les bechers 10 cc de nitrate de potassium N en rinçant les parois du becher; agiter; laisser reposer; puis décanter sur les entonnoirs.

Répéter une 2e fois cette opération : agitation; repos; décantation.

- La 3e fois, ajouter encore 100 cc; agiter et laisser reposer une nuit.
- Le lendemain, bien agiter les bechers et passer le tout sur filtre.
- D'un jet de pissette, rincer les bechers.
- Quand toute la solution est écoulée, retirer les fioles jaugées, compléter le volume au trait de jauge avec du nitrate de potassium N; Bien agiter, puis transvaser en flacons de plastique de 250 cc, jeter l'excédent de solution.



PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	Complexe échangeable Ca des Capacités d'échange

#### TAMPON pH 10,5

- Peser dans un becher de 100 cc, 2g de cyanure de potassium.

Poison : ATTENTION PRODUIT TRES DANGEREUX; Dissoudre avec environ 40 cc d'eau permutée.

- Dans un becher de 5 l, mesurer 600 cc de Diéthylamine, ajouter env. 3 l d'eau permutée, bien agiter.
- ajouter la solution de cyanure à celle de diéthylamine, bien agiter.
- mesurer le pH de la solution; si nécessaire, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour descendre le pH à 10,5.
- compléter le volume à 4 l.
- conserver en flacon de plastique.

#### CRESOL PHTALEINE COMPLEXONE

- Préparer 1 l d'acide chlorhydrique 0,25 N (21 cc HCl concentré, compléter à 1 l avec eau permutée).
- faire dissoudre dans cet acide 0,25 N, 0,500g de crésol phtaleine complexone.

Attention : produit long à dissoudre.

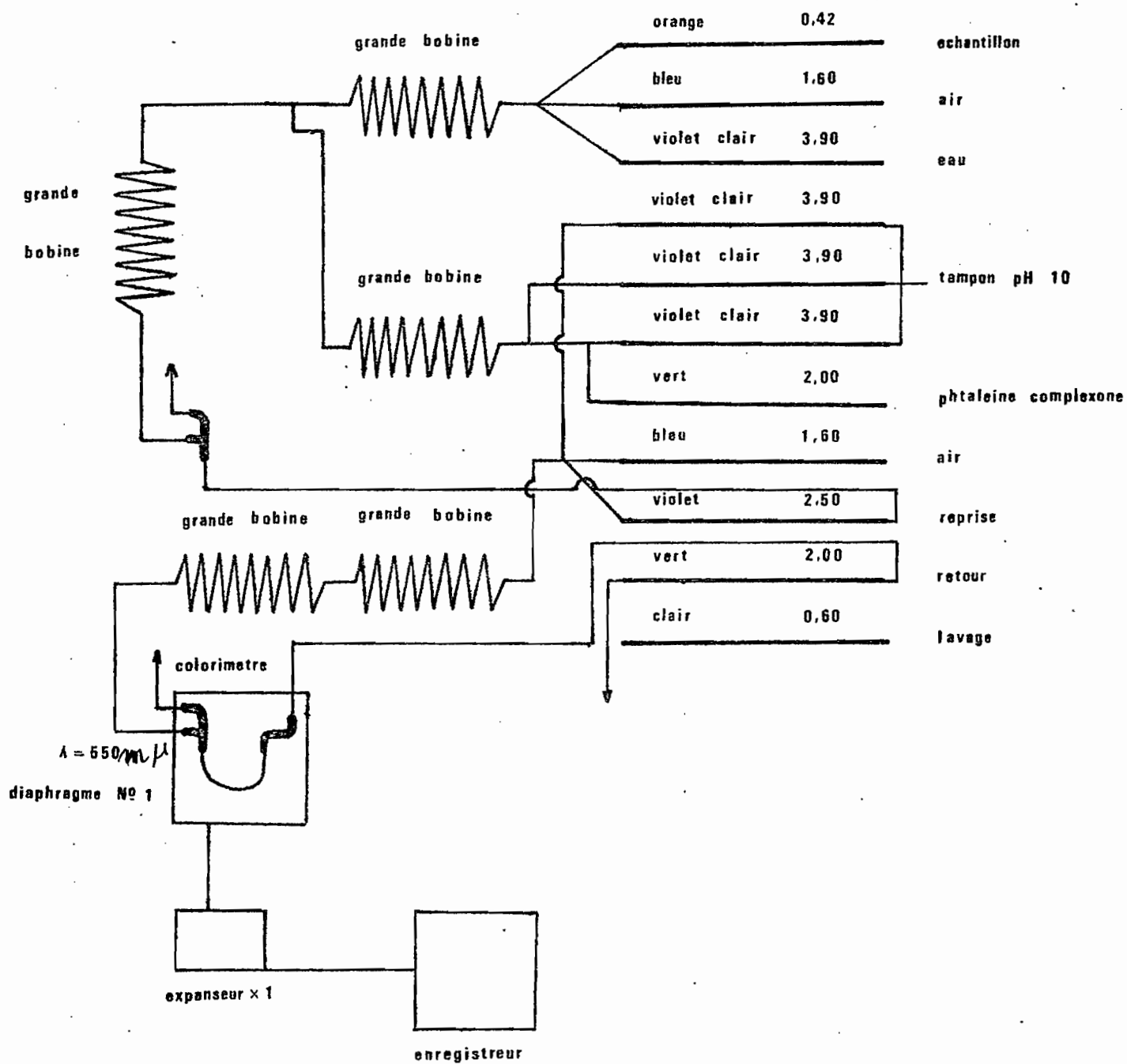
#### NITRATE de POTASSIUM~N ( lavage )

Prendre la solution de percolation utilisée en chimie (cf "complexe échangeable" Préparation des Solutions).

PREPARATION de la GAMME ETALON	SOLS
	Ca (des capacités d'échange)

- On part de la " Solution Etalon - Ca 10 mg/cc pour C.E. ( milieu  $\text{N O}^3\text{K} \sim \text{N}$  ) "
- Préparer 6 fioles jaugées de 500 cc et 2 fioles jaugées de 1000 cc.
- Opérer les dilutions suivantes :

Teneur	Volume	nombre CC Ca 10 mg/cc	
200 $\gamma$ /cc	1000	20 cc	Compléter
160	500	8	le volume
100	500	5	avec $\text{NO}^3\text{K} \sim \text{N}$
80	500	4	(cf préparation des
40	500	2	solutions pour
20	500	1	détermination de
4	500	0,2	la C.E.)
0	1000	0	



Ca  
(colorimétrie du technicien)

Yisda.

168

*Nombre*

ଦାତାବଳୀ =

Commence

Terzine

14

Verific'

(Xisa)

Relève

d'activité

Reglages  
Autoanalyse

130

De

Derivation

2007

**செய்து**

2001

150

100



127

10

20



444

### Solons utilisées

Créol phthaléine complexone.  
0,5 g/l

Solusi tampon pH 10,5

Enu permutie

Laroge = Nitrate de potassium  
~ N

4-6

Blanc

ترکیبی، سولہ و ستر

PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	Cl <sup>-</sup> des Capacités d'échange Colorimétrie au Technicon

#### SULFATE FERRIQUE et D'AMMONIUM

- Peser 60 g de sulfate double  $(SO_4)^2 FeNH_4, 12 H_2O$ , dissoudre dans un mélange de : 570 cc d'eau permutée  
+ 430 cc d'acide nitrique concentré

#### THIOCYANATE MERCURIQUE SATURE

- Très peu soluble : 0,7 g/l
- Agiter de temps à autre le flacon de réserve du thiocyanate mercurique en vérifiant qu'il y ait toujours de la poudre non dissoute au fond.
- Quand le flacon du Technicon est vide, décanté sur filtre (papier bande bleue) la solution de réserve nécessaire.
- Compléter ensuite dans le flacon de réserve avec de l'eau permutée et, si nécessaire, du thiocyanate en poudre.

#### ACETATE de SODIUM ~ M/4

- Peser 136 g d'acétate de Sodium cristallisé (  $3H_2O$  )
- Dissoudre avec l'eau permutée
- Compléter le volume à 4 l.

#### ACIDE NITRIQUE 6 N

( Utilisé pour le nettoyage de l'appareil )

- Mélanger 570 cc d'eau permutée et 430 cc d'acide nitrique concentré.

#### NITRATE de POTASSIUM N

- Prendre la solution de percolation utilisée pour les percolations en chimie (cf " Complexe échangeable " Préparation des Solutions ).

PREPARATION de : la GAMME ETALON	SOLS
	Cl (des capacités d'échange)

- On part de la " Solution Etalon Cl 10 mg/cc pour les C.E. (milieu  $\text{N O}_3\text{K} \sim \text{N}$  )".
- Préparer 5 fioles jaugées de 500 cc et 2 fioles jaugées de 1000 cc.
- Opérer les dilutions suivantes :

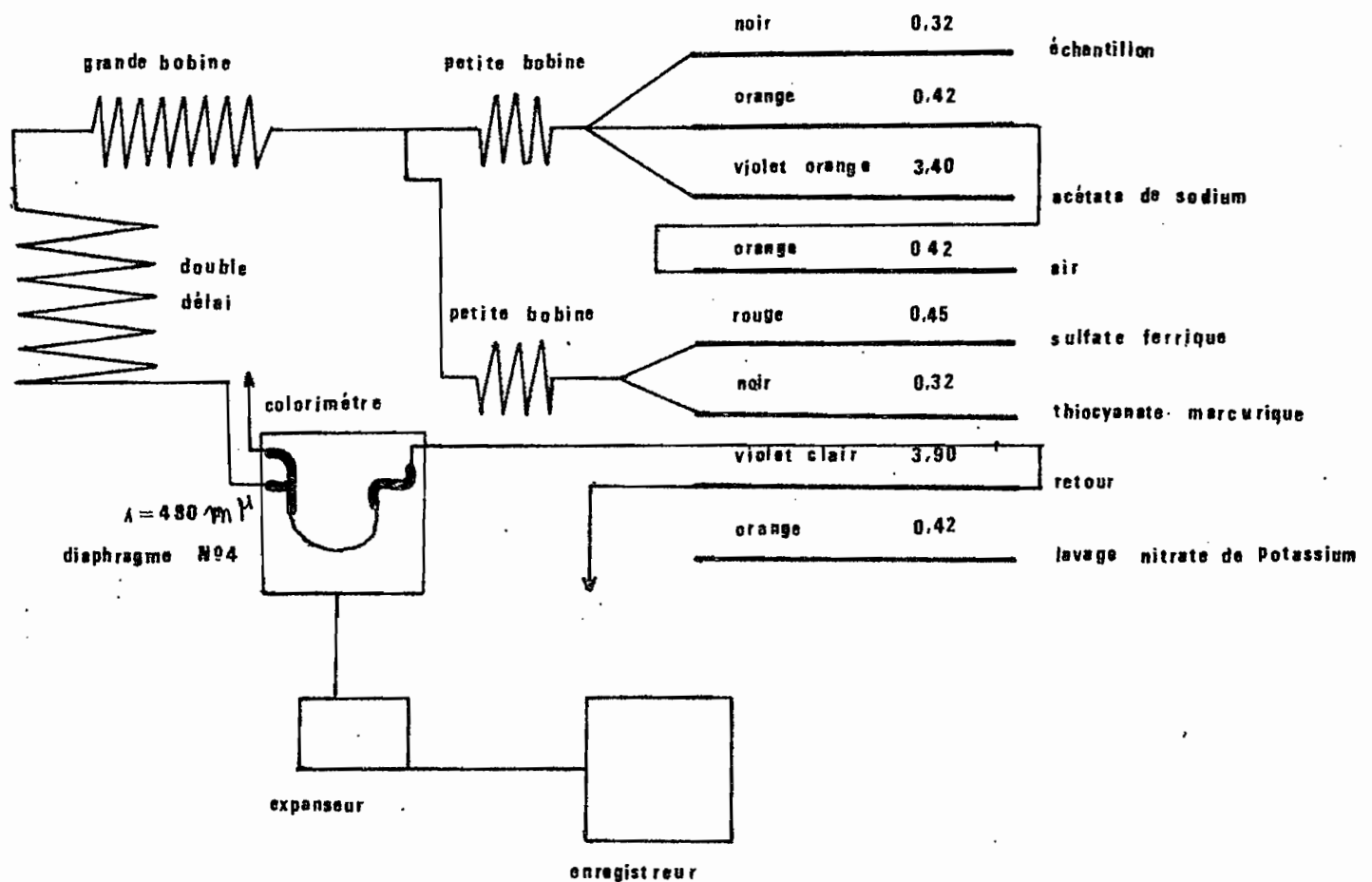
Teneur	Volume	nombre CC Cl <sup>-</sup> 10 mg/cc	
200 $\gamma$ /cc	1000	20 cc	Compléter
100	500	5	le volume
50	500	2,5	avec
20	500	1,0	$\text{NO}_3\text{K} \sim \text{N}$
10	500	0,5	(cf préparation
5	500	0,25	des solutions pour
0	1000	0	détermination de
			la C.E.)

Montage  
TECHNICON

**SOLS**

**Cl<sup>-</sup>**

Colorimétrie du thiocyanate ferrique



Spine:

CL -  
(Color. Technicon)

Commence  
le:

Terminat  
Se:

Verifie'  
(Visa)

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'ech.  $\approx$  =

[illegible]



MODE OPERATOIRE	SOLS
	Ca et Cl des Capacités d'échange Dosage Volumétrique

Ca Prélever 50 cc de solution percolée et opérer comme il est décrit au chapitre " Dosage par Complexométrie des Bases Echangeables", paragraphe III.

#### Cl - Méthode de Volhard

- Prélever 50 cc de solution percolée et les placer dans un flen de 250 cc.
- Ajouter 10 cc d'acide nitrique au  $\frac{1}{2}$  .  
20 cc de nitrate d'argent n/20 exactement mesurés avec une pipette  
3 cc de nitrobenzène  
5 gouttes de nitrate de fer à 10 %
- Bien agiter 5 minutes
- Titrer avec une solution de Thiocyanate de potassium N/20 jusqu'à apparition d'une teinte rouge brique persistante.

N.B. si dès le 1er cc de SCnK on obtient le virage, il faudrait recommencer en prenant 40 cc de  $\text{NO}_3^-\text{Ag}$  au lieu de 20 cc.

CALCULS pour DOSAGES VOLUMETRIQUES Ca et Cl <sup>-</sup>	SOLS
	Capacité d'Echange

Dans le cas général :

Prise d'essai = 20 g

Solution de Capacité d'Echange = 500 cc

Cl<sup>-</sup> dosé avec NO<sup>3</sup>Ag N/20 et SCnK N /20 sur une aliquote de 50cc  
de solution de percolation.

Ca<sup>++</sup> dosé par complexon N/50 sur une aliquote de 50 cc de solu-  
tion de percolation.

$$1e \quad \begin{array}{r} N^{cc} \text{ NO}^3\text{Ag} \quad N/20 \\ N^{cc} \text{ SCnK} \quad N/20 \end{array}$$

$$= \quad a$$

$$2e \quad n^{cc} \text{ complexon N /50} = b$$

$$3e \quad a \times 2,5 = c$$

$$4e \quad b - c = \text{meq} / 100 \text{ g}$$

Calculer de la même façon la capacité d'échange du blanc et la dé-  
duire de la capacité d'échange de chaque échantillon.

GENERALITES	SOLS
	Bases échangeables des Sols calcaires ou salés

## PRINCIPE

Dans les sols calcaires ou salés, les éléments alcalino-terreux sous forme de Chlorures, Sulfates ou Carbonates sont solubilisés lors de la percolation à l'Acétate d'ammonium et faussent les résultats.

Il est donc nécessaire de connaître l'importance de ces Sels solubles pour les déduire des résultats obtenus par la méthode habituelle.

Pour cela, nous pouvons opérer de 2 façons selon les désirs du demandeur.

### A - Dosage des anions $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{4-}$ , $\text{CO}_3^{3-}$

Dans la solution de percolation à l'acétate d'ammonium, en employant les méthodes suivantes :

$\text{Cl}^-$  Par méthode de VOLHARD (argentimétrie par retour) Voir description au chapitre précédent "complexe échangeable des Sels non calcaires et non salés" lors de la détermination de la Capacité d'Echange.

$\text{SO}_4^{4-}$  par précipitation de  $\text{SO}_4^{4-}\text{Ba}$

$\text{CO}_3^{3-}$  déplacement par l'acide chlorhydrique, entraînement par un courant d'air décarbonaté précipitation du carbonate de baryum qui est séparé, dissous et précipité en Sulfate; on filtre et calcine le  $\text{SO}_4^{4-}\text{Ba}$  obtenu.

Les anions ainsi dosés sont exprimés en meq./100 g de Sol et déduits de la somme des "Bases Echangeables".

Le dosage de  $\text{Cl}^-$  est rapide, celui de  $\text{SO}_4^{4-}$  peu précis pour les faibles teneurs, le  $\text{CO}_3^{3-}$  est long, délicat et peu précis pour les faibles teneurs. L'avantage de cette méthode est d'opérer sur la solution de percolation des Bases Echangeables mais il est nécessaire d'amener celle-ci à un volume de 500 cc.

## PRECISION

$\text{Cl}^-$	±	0,12 meq./100 g
$\text{SO}_4^{4-}$	±	0,35 meq./100 g
$\text{CO}_3^{3-}$	±	0,25 meq./100 g

<u>RENDEMENT</u>	Cl <sup>-</sup>	50 dosages par opérateur et par jour
	SO <sup>4--</sup>	25 dosages " " "
	CO <sup>3--</sup>	5 déterminations par opérateur et par jour

PRODUITS et MATERIEL pour 1000 DETERMINATIONS de " SELS SOLUBLES"  
(ensemble Cl, SO<sup>4</sup>, CO<sup>3</sup>) à cette cadence

<u>Produits</u>	Ammoniaque RP .....	1,5 l
	Acide nitrique RP .....	6 l
	Acide chlorhydrique RP .....	46 l
	Acide sulfurique RP .....	2,5 kg
	N itrobenzène .....	3,5 l
	Chlorure de Baryum RP .....	7 kg
	Soude technique aen paillettes .....	55 kg
	Coton hydrophile .....	2,5 kg
	Filtres sans cendres "bleu" Ø 125 .....	2200
	Solution de nitrate de fer .....	300
	Charges de butane .....	4
	Solution titrée N/20 de nitrate d'argent .....	22 l
	" " " de Sulfocyanure d'ammonium.	20 l

<u>Matériel</u>	60 Bechers de 250 cc.
	40 " 400 cc
	38 Entonnoirs Ø 70 mm
	30 Verres de montre Ø 80 mm
	60 Nacelles à calcination
	4 Flacons laveurs de 500 cc
	2 Colonnes à dessecher
	1 Réfrigérant droit
	2 Entonnoirs à robinet
	4 Ballons de 1 l à col large
	10 Erlen de 250 cc
	50 Erlen de 350 cc
	6 m Tube plastique Ø int. 5 mm
	2 Burettes de 25 cc graduées en 0,05cc à 0 automatique
	1 agitateur électro magnétique
	10 Barreaux aimantés
	1 Pipette de 50 cc
	1 Pipette de 20 cc
	1 Doscur héron 2 x 10 cc
	1 " " 2 x 3 cc

B - Extraction séparée et dosage des cations "Solubles"

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>

Les cations échangeables Na et K étant dissous lors d'une percolation à l'alcool alors que Ca Mg échangeable ne le sont pas (B.DABIN) nous opérons en 2 temps.

1e percolation à l'alcool éthylique qui dissout les sels de Na et K

Le percolat est distillé à 85° (pour récupérer l'alcool en évitant de perdre des chlorures) et le résidu de distillation (après avoir chassé et détruit le restant d'alcool) et mis en solution légèrement chlorhydrique et passé en photométrie de flamme selon la mé-

thode décrite au chapitre "Complexe échangeable des sols non calcaires et non salés".

## 2e percolation à l'eau qui dissout les sels de Ca et Mg.

Ca et Mg par Complexométrie par la méthode habituelle. (voir chapitre "Complexe échangeable des sols non calcaires et non salés").

- Les cations ainsi dosés sont déduits de ceux obtenus dans la détermination des bases échangeables par la méthode habituelle.
- Cette méthode exige des percolations supplémentaires mais les dosages des cations sont simples et précis.

<u>PRECISION</u>	Na	±	0,09 meq./100 g
	K	±	0,04 meq./100 g
	Ca	±	0,05 meq./100 g
	Mg	±	0,05 meq./100 g

<u>RENDEMENT</u>	Percolations	20 percolations par jour et par opérateur
	Na, K	10 dosages de Na et K par jour et par opérateur
	Ca, Mg	30 dosages de Ca et Mg " " " "

## PRODUITS et MATERIEL pour 1000 DETERMINATIONS de "Sels Solubles" (ensemble Na, K, Ca, Mg) à cette cadence:

<u>Produits</u>	Alcool éthylique Cedex .....	100 l
	Acide sulfurique RP .....	10 kg
	Acide nitrique RP .....	3 kg
	Complexon (EDTA) .....	175 g
	Chlorure d'ammonium RP .....	1 kg
	Ammoniaque RP .....	16 kg
	Triéthanolamine .....	16 l
	Sulfate ferreux technique .....	2,5 kg
	Cyanure de potassium RP .....	0,6 kg
	Potasse caustique RP .....	0,2 kg
	Chlorure de sodium RP .....	0,2 kg
	Noir ériochrome T .....	1,2 g
	Réactif de Patton et Reeder .....	2 g
	Papier indicateur pH 9,5 à 13 .....	30 m
	" " " 6,5 à 10 .....	30 m

<u>Matériel</u>	60 fioles cylindro-coniques de	250 cc
	10 barreaux aimantés	
	1 burette à 0 automatique de	20 cc
	3 doseurs Héron de	2 × 5 cc
	1 " " " "	2 × 10 cc
	1 pipette de	50 cc
	1 " " "	25 cc
	20 erlens de 500 cc à rodage normalisé de	29/32 (prolabo 9024R)

PERCOLATIONS des SELS SOLUBLES	SOLS
	B.E. des Sols Calcaires ou Salés

### PRELEVEMENT

- Garnir le fond de la colonne de percolation avec un tampon de coton cardé .., puis 10 g de quartz
- Réduire la totalité de l'échantillon contenu dans la boîte par passages successifs à l'échantillonneur Jones jusqu'à obtenir un poids inférieur à 40 g (env.) Cet échantillon réduit est étalé dans un plateau et la prise d'essai est prélevée par points, sur toute l'épaisseur de la couche, en suivant les diagonales et médianes.
- Peser 20 g de sol et mélanger avec 30 g de quartz, en garnir la colonne
- Ajouter ensuite 10 g de quartz.
- Préparer une colonne garnie uniquement de quartz (50g) pour l'essai à blanc.
- Placer sous les colonnes des erlens de 500 cc à col rodé, numérotés, bouchés d'un tampon de coton.

### 1ere PERCOLATION

- Placer dans le réservoir de percolation 200 cc d'alcool éthylique et régler l'écoulement à la cadence d'une goutte toutes les 2 secondes de façon à percoler les 200 cc en 3h. Quand tout le liquide est écoulé, enlever les erlens, y introduire quelques billes de verre et les placer dans les appareils à distiller. Mettre le chauffage en route et le régler de façon à ne pas dépasser 85°. Chauffer jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 20 cc environ d'alcool dans l'ermen. L'alcool distillé est mis dans le flacon "alcool récupéré". Passer le liquide, restant dans l'ermen, dans un becher de 250 cc, en utilisant un entonnoir à tige étroite de façon à retenir les billes de verre qui pourraient être entraînées. Bien laver l'ermen et les billes d'un jet de pissette et joindre les eaux de lavage à la solution du becher. Il faut opérer 4 lavages successifs avec de petites quantités d'eau; bien laver l'entonnoir ainsi que les billes de verre qui ont été retenues dessus.

La solution est évaporée à sec, sur bain sable à faible température. Reprendre par 5 cc d'un mélange Sulfo-nitrique (80 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$  + 40 cc d'acide nitrique). Aller à sec; reprendre par 5cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$  et aller à fumées blanches abondantes. Reprendre par 20 cc d'eau en couvrant le becher d'un verre de montre. Chauffer lentement jusqu'à dissolution complète; passer en ballon jaugé de 100 cc; compléter à froid avec eau permutée jusqu'au trait de jauge; bien agiter et boucher le ballon. Cette solution servira à la détermination de Na et K.

## 2e PERCOLATION

Aussitôt la 1ere percolation terminée, placer sous les colonnes des ballons jaugés de 250cc et dans les réservoirs 230cc d'eau permutée. Percoler ensuite à la même vitesse que précédemment.

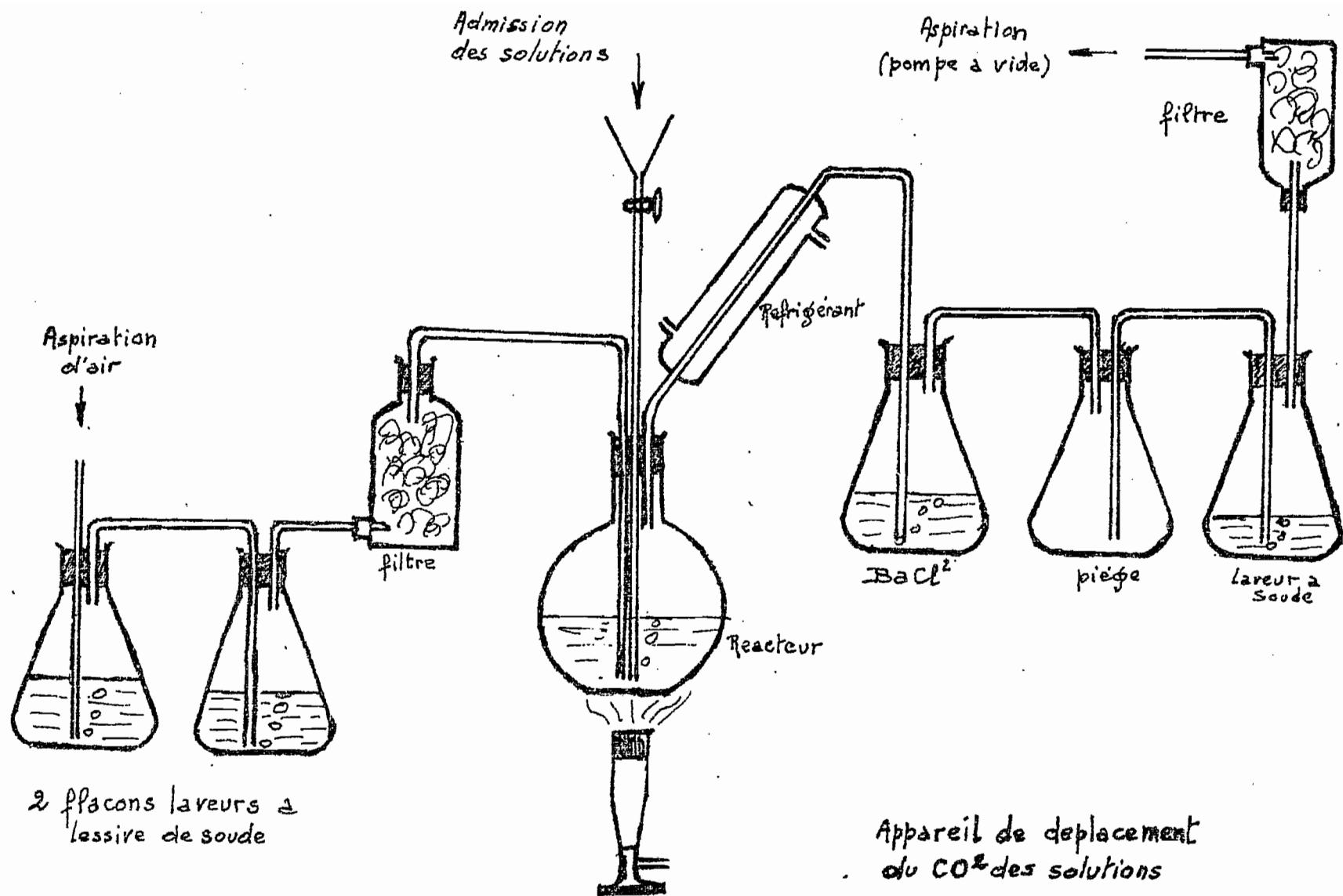
Quand tout le liquide est écoulé, compléter le volume du percolat avec eau permutée; boucher, bien agiter. Cette solution servira aux déterminations de Ca et Mg selon la méthode habituelle (v. à dosage Ca, Mg dans les solutions de Bases échangeables au chapitre "Complexe échangeable dans les sols non calcaires et non salés).

## RECUPERATION de L'ALCOOL

L'alcool récupéré par distillation est mis dans un flacon de 10 l.

Lorsque celui-ci est plein :

- Bien agiter
- Prélever 100cc (mesurer avec un ballon jaugé), les placer dans un becher de 400cc et évaporer doucement dans l'étuve à infra-rouges.
- Reprendre le résidu par 5cc de mélange sulfo-nitrique; aller à sec.
- Reprendre par 5cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$  et aller à fumées blanches abondantes.
- Reprendre par 20cc d'eau en couvrant d'un verre de montre et chauffer lentement jusqu'à dissolution complète; passer en ballon jaugé de 50cc. Compléter au volume avec eau permutée; bien agiter et boucher. Cette solution servira au dosage de Na et K ayant pu être entraînés lors de la distillation.



2015

Bases Echangeables  
sels calcaires ou sels  
sels Solubles



$\text{CO}^3-$	SOLS
	B.E. Sels Solubles

## I PREPARATION DES SOLUTIONS

### Lessive de Soude à 40%

- Peser 400 g de Soude en paillettes dans un becher de 2 l.
- Placer le becher dans un bain refroidisseur.
- Ajouter lentement, avec précautions, 1 l d'eau distillée en agitant constamment.

Attention aux projections, il est indispensable de mettre des lunettes pendant cette opération.

- Laisser refroidir, puis mettre en flacon.

### Chlorure de Baryum ammoniacal

Faire une solution de 100 g/l de chlorure de baryum; dans 1 l d'eau distillée bouillie ajouter 20 cc d'ammoniaque; Laisser reposer 24 h en flacon bouché puis filtrer si nécessaire.

Attention : toujours reboucher le flacon aussitôt après s'y être servi

### Eau distillée bouillie

Avoir une réserve constante de 2 à 3 l. d'eau distillée bouillie (10 min. d'ébullition) que l'on conserve en flacons bouchés.

## II MODE OPERATOIRE

### A - DEPLACEMENT DU $\text{CO}^2$

- Garnir les 3 flacons laveurs avec 200 cc de lessive de Soude à 40%
- Garnir les 2 ampoules filtrantes d'un tampon de coton.
- S'assurer que le flacon piège est bien vide
- Purger l'appareil en faisant passer de l'air pendant 5 min.
- Fermer le robinet d'arrêt et introduire 50 cc de chlorure de baryum ammoniacal dans l'orlen.

- Passer encore de l'air pendant 2 ou 3 min. puis introduire sans arrêter l'aspiration; par l'entonnoir à robinet, 100 cc de solution à analyser. Rincer l'entonnoir avec 4 ou 5 cc d'acide chlorhydrique.
- Chauffer à début d'ébullition et y maintenir durant 10 min.
- Fermer le robinet d'arrêt, ouvrir le robinet de l'entonnoir d'admission et retirer l'erlen contenant le chlorure de baryum et le boucher aussitôt.
- Remplacer le ballon d'attaque par un ballon propre, placer un nouvel erlen et l'appareil est à nouveau prêt à fonctionner.

#### B - DOSAGE DU $\text{CO}_3^{--}$

- Placer l'erlen contenant le chlorure de baryum, toujours bouché, sur un bain sable tiède (50° env.) et le laisser 2h à cette température.
- Laisser ensuite reposer à froid pendant une nuit.
- Filtrer sur papier à bande bleue.
- Laver 5 fois avec de l'eau distillée bouillie (conservée en ballon bouché).
- Placer sous l'entonnoir un becher de 250 cc et laver 5 fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%.
- Porter la solution filtrée à ébullition.
- Ajouter goutte à goutte, sans arrêter l'ébullition, 5 cc d'acide sulfurique au 1/2.
- Laisser bouillir 2 min.
- Quand la solution est bien froide, filtrer sur papier à bande bleue, laver 2 fois avec de l'eau froide. Calciner le filtre dans une nacelle tarée. Poser ensuite la nacelle avec le précipité.

#### III CALCULS

1 - Poids nacelle + précipité

— Tare nacelle vide

---

= Poids de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  en g

2 - Déduire du poids de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  des échantillons celui obtenu avec le " blanc "

3 - Poids de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  en g  $\times$  429,18  $\times$  Vol. Solution d'attaque en cc

Vol. aliquote en cc  $\times$  P.E. en g  
 =  $\text{CO}_3^{--}$  meq./100 de sol séché à l'air

Cl <sup>-</sup>	SOLS
	B.E. Sols calcaires ou salés Sels Solubles

## I DOSAGE

- Prélever 50 cc de solution percolée à l'aide d'une pipette et les placer dans un erlen de 250 cc
- Ajouter 10 cc d'acide nitrique 6N
  - 20 cc NO<sup>3</sup>Ag N/20 très exactement avec une pipette
  - 3 cc de Nitrobenzène
  - 5 gouttes de Nitrate de Fer
 Bien agiter 2 minutes.
- Titrer avec solution de SCnK N/20 jusqu'à apparition d'une teinte rouge persistante
- Noter sur la feuille d'analyse : Prise d'essai en Cm<sup>3</sup>, Volume de NO<sup>3</sup>Ag ajouté en Cm<sup>3</sup>, Volume de SCnK versé en Cm<sup>3</sup>.

N.B. Si dès le 1er Cm<sup>3</sup> de SCnK, on avait une coloration rouge persistante, recommencer le dosage en prenant 40 cc de NO<sup>3</sup>Ag au lieu de 20.

## II CALCULS

$$\begin{array}{rcl}
 \text{I} - & \underline{\text{NO}_3\text{Ag consommé par le blanc}} & \\
 & \begin{array}{r} \text{N}^{\text{cc}} \text{NO}_3\text{Ag N/20 mis en oeuvre} \\ \text{n}^{\text{cc}} \text{SCnA N/20 versé} \end{array} & \\
 & \hline
 & = \text{cc pour blanc} & (a)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 \text{II} - & \underline{\text{NO}_3\text{Ag consommé par l'échantillon}} & \\
 & \begin{array}{r} \text{N}^{\text{cc}} \text{NO}_3\text{Ag N/20 mis en oeuvre} \\ \text{n}^{\text{cc}} \text{SCnA N/20 versé} \end{array} & \\
 & \hline
 & = \text{cc pour échantillon} & (b)
 \end{array}$$

$$\text{Faire } (b) - (a) = c^{\text{cc}}$$

$$\text{III} - \underline{\text{Cl}^{\text{meq}}/100 \text{ de sol}}$$

$$c^{\text{cc}} \times 0,05 \times \text{Vol. Solution percolée en cc} \times 100$$

$$\text{Vol. prise d'essai en cc} \times \text{poids de sol percolé en g}$$

$\text{SO}_4^{4-}$	SOLS
	B.E. Sols calcaires ou salés Sels Solubles

### METHODE d'ANALYSE

- Prélever, avec un ballon jaugé, 100 cc de Solution percolée; dans un becher de 250 cc.
- Y ajouter 20 cc d'acide chlorhydrique concentré; Porter à ébullition.
- Faire tiédir une solution de  $\text{BaCl}_2$  à 10%
- Quand la prise d'essai est à ébullition franche, ajouter goutte à goutte, avec une pipette, 10 cc de  $\text{BaCl}_2$  de façon à ne pas arrêter l'ébullition.
- Laisser encore bouillir 5 min.; Laisser ensuite bien refroidir.
- Pendant ce temps, tarer et numérotter des nacelles en porcelaine ou en quartz.
- Filtrer la solution sur papier à bande bleue.
- Laver becher et papier, 5 fois avec HCl 10% à froid
- Placer chaque filtre dans une nacelle tarée. Sécher 1h à l'étuve.
- Calciner  $1/2$  h à  $800 - 900^\circ$ .
- Laisser refroidir dans un dessiccateur; peser la nacelle avec le précipité.
- Noter sur la feuille d'analyse : prise d'essai; N° et tare de la nacelle vide; N° et tare de la nacelle avec précipité.

### CALCUL

I - Précipité de  $\text{SO}_4^{4-}\text{Ba}$  du blanc =

      poids capsule + précipité en g

      - Tare capsule vide en g

      = Poids de précipité en g (a)

II - Précipité de  $\text{SO}_4^{4-}\text{Ba}$  de l'échantillon

      Poids capsule + Précipité en g

      - Tare capsule vide en g

      = Poids de précipité en g (b)

Effectuer (b) = (a) = (c)

III-  $\text{SO}_4^{4-}$  en mg pour 100 g de sol

      (c) g  $\times$  858,3  $\times$  Volume Solution percolée en cc

      Prise d'essai en cc  $\times$  Poids de sol percolé en g

Ca et Mg	SOLS
	B.E. dans sols Calcaires ou Salés Sels Solubles

## I DOSAGE

Appliquer la méthode décrite en page 22 de ce chapitre pour les dosages de "Bases Echangeables" mais il est inutile d'effectuer le traitement à la soude pour débarrasser des sels ammoniacaux.

## II CALCULS

### Calculs établis pour Complexon N/50

Ca 1/- N<sup>cc</sup> complexon versé pour l'échantillon  
 - n<sup>cc</sup> complexon versé pour le blanc = Complexon pour Ca (1)

2/  $\frac{\text{cc Complexon pour Ca} \times 0,02 \times \text{Vol. Sol.}^{\text{on}} \text{ en cc} \times 100}{\text{P.E. en cc} \times \text{poids de sol percolé en g}} = \text{Ca meq/100g}$

Dans les conditions habituelles :

Poids de sol percolé ..... 20 g

Volume de solution ..... 250 cc

Prise d'essai par le dosage .... 50 cc

On a directement :

$\text{cc Complexon pour Ca} \times 0,5 = \text{Ca meq/100 g}$

Mg 1/- N<sup>cc</sup> complexon versé pour l'échantillon  
 n<sup>cc</sup> complexon versé pour le blanc = Complexon pour Ca + Mg (2)

2/ Complexon pour Ca + Mg (2)

Complexon pour Ca (1) = Complexon pour Mg

Ceci dans le cas où la prise d'essai pour Ca est la même que pour Ca + Mg

3/  $\frac{\text{cc Complexon pour Mg} \times 0,02 \times \text{Vol. Sol.}^{\text{on}} \text{ en cc} \times 100}{\text{P.E. en cc} \times \text{poids de sol percolé en g}} = \text{Mg meq/100g}$

Dans les conditions habituelles

Poids de sol percolé ..... 20 g

Volume de solution ..... 250 cc

Prise d'essai par le dosage .... 50 cc

On a directement :

$\text{cc Complexon pour Mg} \times 0,5 = \text{Mg meq/100 g}$

Na et K	SOLS
	B.E. des Sols Calcaires ou Salés Sels Solubles

# DOSAGES EFFECTUES par PHOTOMETRIE de FLAMME

## I - Calculer la teneur en $\gamma$ /cc

### a) S'il n'y a pas eu de dilution

$$\begin{aligned}
 & \text{Lecture de la courbe} \rightarrow \gamma/\text{cc} \\
 & \text{Lecture de la courbe} \rightarrow \gamma/\text{cc du blanc} \\
 & = \frac{\text{Lecture de la courbe} - \text{Lecture de la courbe du blanc}}{\text{P.E. en cc}} \times \text{Teneur échantillon } \gamma/\text{cc}
 \end{aligned}$$

### b) S'il y a eu dilution

$$\gamma/\text{cc de l'éch}^{\text{on}}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\text{Lecture de la courbe} \times \text{Dilution en cc}}{\text{P.E. en cc}} = \gamma/\text{cc} \\
 & \text{Teneur blanc } \gamma/\text{cc} \\
 & = \text{Teneur ech}^{\text{on}} \gamma/\text{cc}
 \end{aligned}$$

## II - Teneur en meq/100 g de sol séché à l'air

### a) Conditions habituelles de percolation = 20 g de sol

$$\text{Vol. solution percolée} = 100 \text{ cc}$$

$$\text{Na meq/100} = \frac{\text{Teneur } \gamma/\text{cc}}{46}$$

$$\text{K meq/100} = \frac{\text{Teneur } \gamma/\text{cc}}{39}$$

### b) Conditions de percolations différentes

$$\text{Na meq/100} = \frac{\text{Teneur } \gamma/\text{cc} \times \text{Vol. Solution percolée en cc}}{\text{Prise d'essai en g} \times 230}$$

$$\text{K meq/100} = \frac{\text{Teneur } \gamma/\text{cc} \times \text{Vol. Solution percolée en cc}}{\text{Prise d'essai en g} \times 390}$$

Ces 2 chiffres sont inscrits dans la colonne "meq%" de la feuille d'analyse.

## CHAPITRE II

### FER LIBRE ou " facilement soluble"

#### FER LIBRE

##### Méthode DEB

par extraction au Dithionite de Sodium en présence de tartrate et acétate de sodium, puis colorimétrie manuelle à l'auto-analyseur Technicon.

##### Méthode de Endredy

par extraction à l'acide oxalique - oxalate d'ammonium sous irradiation U.V.

#### FER<sup>++</sup> facilement Soluble

sous forme de carbonate ( sidérose ) ou de complexes organiques; par attaque faiblement acide sous atmosphère de CO<sup>2</sup>.

GENERALITES	SOLS
	Fe libre Méthode Deb

## I PRINCIPE

L'échantillon est mis en suspension dans une solution "tampon-complexante" de tartrate de sodium 0,2N et d'acétate de sodium N, puis attaqué à l'hydrosulfite de sodium (di-thionite)  $S^2O_4 Na^2$ .

- 3 attaques successives sont nécessaires et suffisantes dans la majorité des cas.
- un lavage à l'acide chlorhydrique N/20 est opéré entre chaque attaque
- la présence de ces divers réactifs ne gêne pas la colorimétrie qui est effectuée sur l'ensemble des solutions d'attaque et de lavage.
- Toute fois, pour les teneurs supérieures à 6% de  $Fe^{2+}$ , on a intérêt à effectuer un dosage volumétrique au bichromate de potassium. Voir le mode opératoire au chapitre "Fer total" dans la 2e partie de ce volume. (Volumétrie avec indicateur coloré de fin de réaction ou enregistrement potentiographique). mais dans ce cas, il est nécessaire de détruire au préalable tartrate et acétate par oxydation nitro-sulfurique. Voir le mode opératoire détaillé en fin de ce chapitre dans la "Méthode de Endredy).

## II RENDEMENT

10 échantillons par jour pour un opérateur. Ces attaques sont faites par séries de 20 et les solutions groupées par séries de 60.

## III REPETABILITE

Une série de 3 échantillons, de teneurs moyennes 1,96- 3,85 et 14,45 %  $Fe^{2+}$  a été analysée 7 fois, avec 7 séries différentes d'échantillons, avec un intervalle d'une semaine entre chaque série.

Les écarts type ont été de : 0,47 % pour la teneur 1,96

0,46 %    "                    "        3,85

0,75 %    "                    "        14,45



PRODUITS ET MATERIEL	S O L S
	FER LIBRE

Pour 1.000 dosages.

### PRODUITS

Hydrosulfite de sodium Merck réf. 6507	7 kg
Acétate de sodium Merck réf. 6267	28 kg
Tartrate de sodium Merck réf. 6662	4 kg
Acide chlorhydrique Merck réf. 319	7 l
O-phénantroline Merck réf. 7223	16 g
Chorhydrate d'hydroxylamine Merck réf. 4616	250 g
Citrate de sodium Merck réf. 6431	150 g
Filtres disques Durieux n° 111 bande bleue	1.100 Ø 125
Papier enregistreur linéaire Technicon	1,5 rouleau

### MATERIEL

- 20 tubes de centrifugeuse en plastique à collerette  
Ø int. 41 mm - l = 110 mm
- 20 béchers de 400 cc forme basse
- 20 ballons jaugés de 500 cc
- 60 flacons plastiques de 250 cc
- 20 entonnoirs Ø 70 mm

PREPARATION DES SOLUTIONS	S O L S
	FER LIBRE

## A - Extraction

### Solution tartrate - acétate de sodium

- peser 680 g d'acétate de sodium et les faire dissoudre dans environ 2 litres d'eau permutée.
- peser 115 g de tartrate de sodium et les faire dissoudre dans 1 litre environ d'eau permutée.
- réunir les deux solutions dans un ballon jaugé de 5 l. et compléter le volume avec de l'eau permutée.
- conserver cette solution dans un baril de verre à robinet.

### Acide chlorhydrique N/20

- dans un ballon jaugé de 5 litres placer 25 cc d'acide chlorhydrique concentré et compléter à 5 litres avec de l'eau permutée

## B - Colorim étrie

### O-phénantroline

- peser 2 g dissoudre à l'eau permutée, passer en fiole jaugée de 1 litre, compléter le volume à l'eau permutée.

### Chlorhydrate d'hydroxylamine

- peser 10 g dissoudre à l'eau permutée, compléter le volume à 2 litres

### Citrate de sodium à 3%

- peser 120 g de citrate de sodium, dissoudre à l'eau permutée, compléter le volume à 4 litres.

### Tampon pH 3,5

- 1 kg d'acétate de sodium (1 flacon) placé dans un b cher de 4 litres avec 3 litres environ d'eau permutée.

- sous pH mètre ajuster à pH 3,5 en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique. (pH > 3,5) ou de la soude (pH < 3,5).
- compléter à 4 litres avec de l'eau permutée.

#### Acide chlorhydrique à 1 %

- mesurer dans le flacon 3,960 l d'eau permutée, y ajouter 40 cc d'acide chlorhydrique concentré, bien agiter.

#### Solution de dilution pour Fer libre

- peser 40,8 g d'acétate de sodium dans un bécher de 250 cc et dissoudre par environ 150 cc d'eau permutée
- peser 6,9 g de tartrate de sodium dans un bécher de 250 cc Dissoudre par environ 100 cc d'eau permutée
- peser 24 g d'hydrosulfite de sodium dans un bécher de 400 cc et faire dissoudre par environ 200 cc d'eau permutée
- joindre ces trois solutions dans une fiole jaugée de 2 l
- ajouter 3 cc d'acide chlorhydrique concentré
- compléter à 2 litres

METHODE D'ANALYSE	S O L S
	FER LIBRE (méthode S.C. Deb)

## A - Extraction

- Régler le bain-marie à 40°
- Peser 1 g de sol broyé à 0,2 mm dans un tube de centrifugeuse en plastique, numéroté.

### 1° Traitement

- 1- ajouter 50 cc de solution de tartrate-acétate de sodium.
- 2- agiter énergiquement avec un agitateur qu'on laisse ensuite dans le tube.
- 3- avec la mesure prévue à cet effet, ajouter 2 g d'hydro sulfite de sodium (dithionite) reboucher le flacon aussitôt. Agiter.
- 4- placer le tube dans le bain-marie réglé à 40°
- 5- maintenir 1 heure à cette température en agitant de temps en temps. (noter les heures sur la feuille de travail).
- 6- placer le tube sur la centrifugeuse que l'on fait tourner à 4.000 tours/minute pendant 5 minutes (noter les heures sur la feuille de travail).
- 7- décanter soigneusement le liquide clair dans un béccher de 400 cc numéroté.
- 8- ajouter dans le tube 50 cc d'acide chlorhydrique environ N/20. Agiter.
- 9- chauffer pendant 15 minutes au bain-marie en agitant de temps en temps. (Noter les heures sur la feuille de travail). Enlever l'agitateur et le rincer d'un jet de pissette.
- 10- Centrifuger 5 minutes à 4.000 tours/minute (noter les heures).

11- décanner soigneusement le liquide clair en le joignant au 1° (bécher numéroté de l'opération 7).

### 2° Traitement

Faire un deuxième traitement à l'hydrosulfite, puis à l'acide chlorhydrique environ N/20 en suivant à nouveau le détail de toutes les opérations numéros 1 à 11, les liquides décantés étant toujours joints dans le même bécher.

### 3° Traitement

Opérer très exactement comme pour les deux premiers traitements.

### Filtration

- les solutions des trois traitements représentent un volume de 300 cc.
- placer au-dessus d'un ballon jaugé de 500 cc un entonnoir garni d'un filtre bleu.
- filtrer, laver à l'eau permutée très chaude en lavant bien le haut du papier
- ajouter 5 cc d'acide chlorhydrique concentré.
- laisser refroidir, compléter le volume à 500 cc avec de l'eau permutée.

### B - Colorimétrie au Technicon

- Placer le manifold du Fer en suivant les indications de la feuille de travail.
- Passer les échantillons avec la "Gamme forte - Fer libre".

Les échantillons dont les pics sont inférieurs ou égaux au pic de 80  $\gamma$ /cc seront passés à nouveau avec la "Gamme moyenne - Fer libre".

Les échantillons dont les pics sont supérieurs ou égaux à 600  $\gamma$ /cc seront dilués avec la solution de dilution pour Fer libre.

## C - Colorimétrie manuelle

La même méthode peut être appliquée en utilisant le spectrophotomètre Jean et Constant.

- prélever 5 cc de solution d'attaque, les placer dans une fiole jaugée de 200 cc
- préparer deux fioles pour l'étalonnage. La 1<sup>o</sup> étant un blanc, dans la deuxième placer 10 cc de solution à 80  $\gamma$ /cc de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- dans les fioles contenant les échantillons et les 2 fioles d'étalonnage ajouter, dans l'ordre, et en agitant à chaque fois, les solutions suivantes (voir préparation ci-après).
  - 8 cc d'acétate de sodium environ 2 M
  - 8 cc de solution d'hydroquinone
  - 2 cc de solution d'O-phénantroline.Compléter le volume à 200 cc avec eau permu-  
tée. Laisser reposer 2 heures à l'obscurité.

## D - Mesure au spectrophotomètre Jean et Constant

### Conditions :

longueur d'onde = 490 m  
sensibilité = 5  
cellule = A  
cuve = 1 cm

Après 20 minutes de chauffage de l'appareil :

### Réglage du 0 :

- Placer l'aiguille du grand cadran sur 0
- Placer dans le porte-cuves les solutions 0 et "Témoin ~~48~~ 48/cc"
- Mettre la cuve 0 sur le trajet du rayon lumineux
- Régler le milliampèremètre sur 0 grâce aux boutons de réglage électrique (volet tiré) et optique (volet ouvert)

## E - Etalonnage du spectrophotomètre

- Présenter alors la cuve contenant le "Témoin ~~48~~ 48/cc"
- ouvrir le volet
- tourner le bouton du "coin optique" jusqu'à régler le milliampèremètre sur 0
- A ce moment bloquer le bouton de commande du "coin optique" puis visser ou dévisser le bouton de réglage du grand cadran (derrière l'appareil) jusqu'à placer l'aiguille sur 80.

## F - Mesures

- Placer l'échantillon dans la cuve, essuyer bien soigneusement les faces transparentes, et placer la cuve sur le trajet du rayon lumineux.
- ouvrir le volet
- manoeuvrer le bouton de commande du coin optique de façon à amener l'aiguille du milliampèremètre sur 0.
- effectuer la lecture
- Transcrire tous les résultats sur la feuille de travail.

## G - Préparation des solutions pour colorimétrie manuelle

### Solution d'acétate de sodium 2 M

- Peser 272 g d'acétate de sodium R.P. dans un bécher de 1 litre
- Dissoudre avec 500 cc d'eau environ
- Ajouter lentement, et goutte à goutte à la fin, de l'acide acétique R.P. jusqu'à obtenir un pH de 3,5 (il faut environ 300 cc d'acide acétique)
- compléter le volume à 1 litre avec de l'eau distillée

### Solution d'hydroquinone

#### a) Solution acétique/acétate pour l'hydroquinone

Peser 4,8 g d'acétate de sodium. Dissoudre à l'eau distillée, passer dans un ballon jaugé d'un litre, ajouter 4 cc d'acide acétique et compléter à un litre avec eau distillée.

#### b) Solution d'hydroquinone

Se prépare au moment de l'emploi en mettant dans un petit bécher de 100 cc environ 1 g d'hydroquinone et 50 cc de "Solution acétique/acétate". Bien agiter pour dissoudre. Il doit rester quelques cristaux non dissous au fond du bécher.  
Cette solution ne se conserve pas plus d'une journée.

### Solution d'O-phénantroline à 1 %

Peser 1 g d'Ortho-phénantroline dissoudre dans 100 cc d'eau + 2 cc d'acide chlorhydrique.

Conserver en flacon de verre jaune

GAMME ETALON	S O L S
	FER LIBRE

Solution étalon à 1 mg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  /  $\text{cm}^3$

- nettoyer soigneusement au papier de verre fin environ 20 cm de fil de clavecin (Fer pur ).
- essuyer avec du papier Joseph.
- peser 700 mg de Fer (le poids théorique serait 699,436 mg mais on estime qu'il y a environ 0,5 mg d'impuretés) dans un bécher de 250 cc forme haute.
- attaquer par 15 cc environ d'acide chlorhydrique + 5 cc d'eau.
- chauffer lentement au bain de sable, sous verre de montre. Quand tout le métal est parfaitement attaqué retirer le verre de montre et évaporer à sec.
- reprendre par 10 cc d'acide chlorhydrique et environ 50 cc d'eau permutée.
- dissoudre dans un bécher de 250 cc, 20,4 g d'acétate de sodium par environ 200 cc d'eau permutée.
- dissoudre dans un autre bécher 3,45 g de tartrate de sodium par 100 cc d'eau permutée.
- dissoudre dans un autre bécher 12 g d'hydrosulfite de sodium dans 100 cc environ d'eau permutée.
- joindre ces 3 solutions dans un ballon jaugé de 1 litre, ajouter la solution d'attaque du fer pur.
- compléter le volume à 1 litre avec de l'eau permutée.

N.B. pour préparer les deux gammes il faut disposer de 1,200 l de solution étalon.



### Préparation de la gamme forte

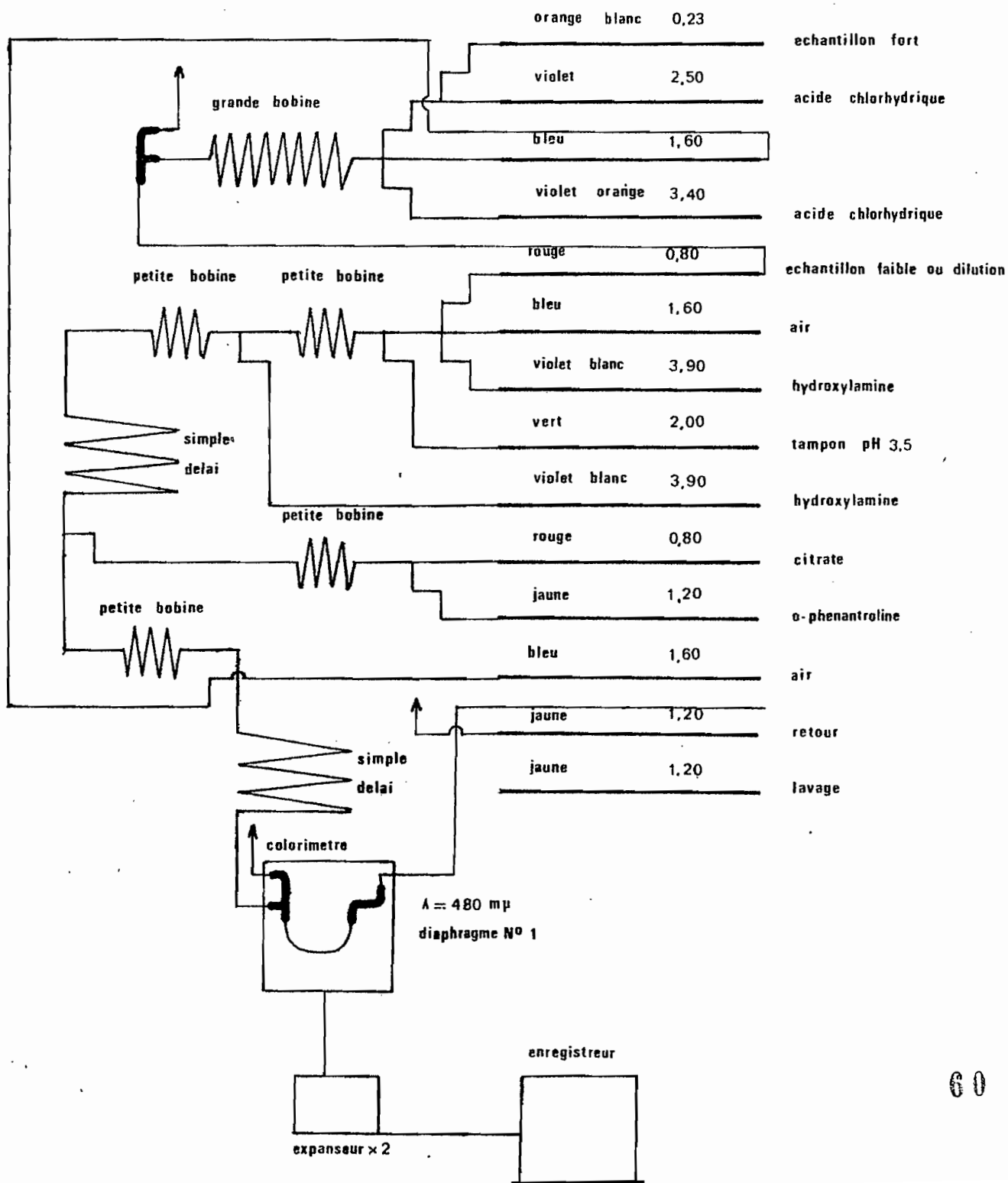
Préparer 6 fioles jaugées de 500 cc

Teneur $\text{Fe}_2\text{O}_3$ g/cc	Solution étalon à 1 mg/cc	
800 g/cc	400 cc	Compléter à 500 cc avec
600	300 cc	la "Solution de dilution
400	200 cc	pour Fer libre".
200	100 cc	"
100	50 cc	"
80	40 cc	"
0	0 cc	"

### Préparation de la gamme moyenne

Préparer 4 fioles jaugées de 500 cc

Teneur g/cc $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Solution étalon à 1 mg/cc	
60 g/cc	30 cc	Compléter à 500 cc avec
40	20 cc	la "Solution de dilution
20	10 cc	pour Fer libre".
5	2,5 cc	"
0	0	"



$$V_{152} =$$

Fe libre  
Extraction

Commence

1. . . . .

## Termine

6 - - - - -

Verifio  
(Visa)

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'éch<sup>ons</sup>

[illegible]



GEN ERALITES	SOLS
	Fer libre Méthode de Endredy

## I PRINCIPE

Dissolution du Fer libre par le mélange acide oxalique - oxalate d'ammonium (pH 3,3) sous rayonnement ultra-violet.

## II RENDEMENT

Limité par le coffre d'irradiation (4 échantillons). Un opérateur peut effectuer 8 mesures par jour.

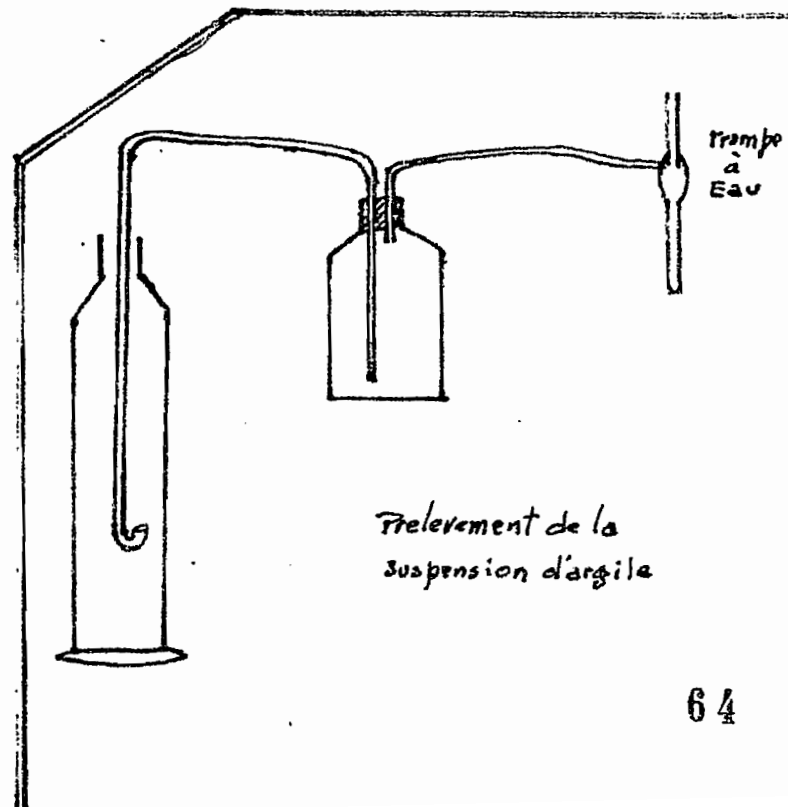
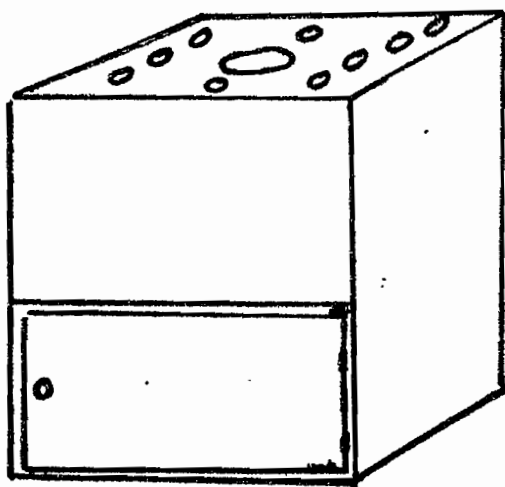
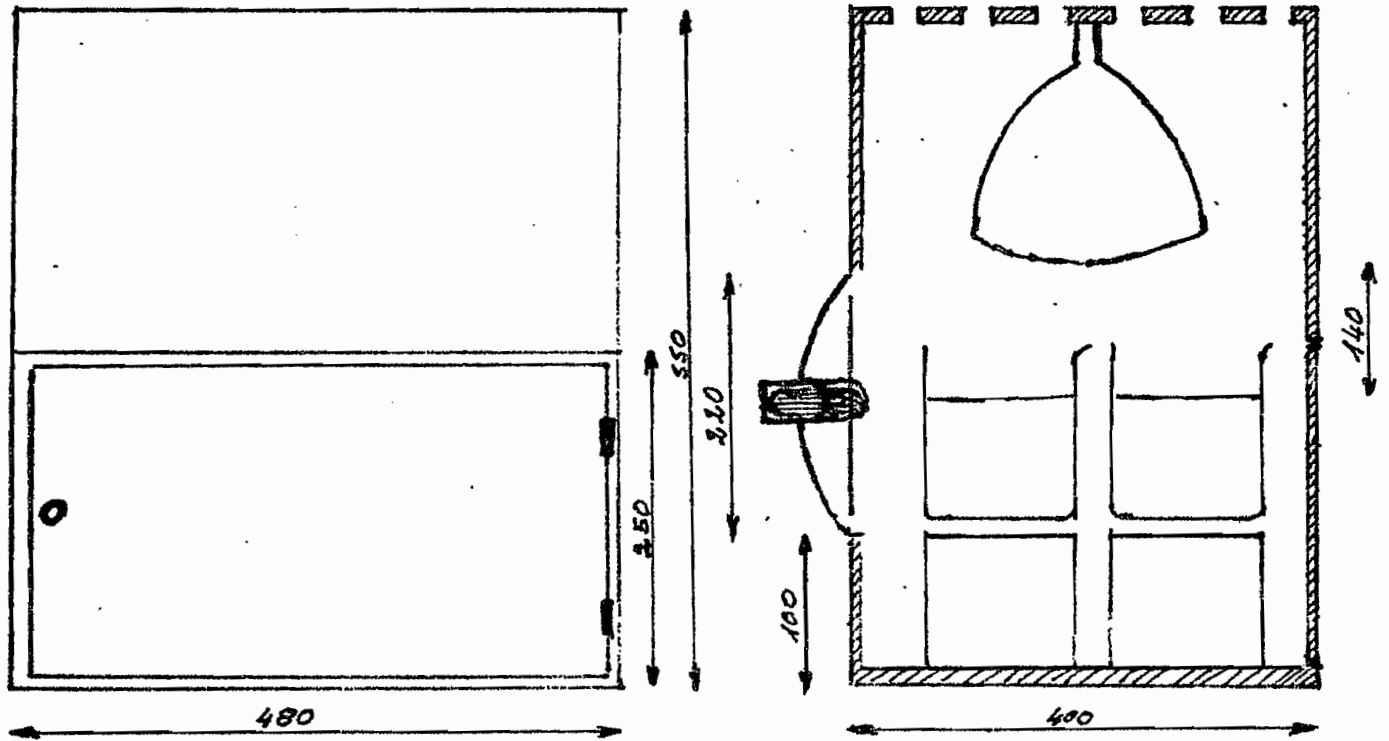
## III REPETABILITE

Nous n'avons pas fait suffisamment de mesures pour pouvoir donner un chiffre. Il semblerait qu'elle soit égale à la méthode Deb.

## IV PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DETERMINATIONS (extraction et dosage)

<u>Matériel</u>	9 cristallisoirs Ø 180 mm, à bec
	20 bechers de 100 cc forme basse
	1 éprouvette jaugée de 100 cc
	1 " " de 5 cc
	20 fioles jaugées de 200 cc
	1 pipette de 100 cc
	10 entonnoirs Ø 70 mm tige courte
	1100 papier sans cendres, filtration lente Ø 110 mm
<u>Produits</u>	1,500 kg d'acide oxalique
	2,800 kg d'oxalate d'ammonium
	17 l acide sulfurique
	10 l acide nitrique
	250 g chlorure stanneux
	825 g chlorure mercurique
	1 g diphénylamine sulfonate de baryum
	10 l acide phosphorique
	10 l solution titrée de bichromate de potassium N/40

Extraction d'Argile  
après deferrisation sous  
irradiation U.V.



Toutes dimensions en mm.

F.431

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Fe libre Méthode de Endredy

## I DISSOLUTION

- Peser 0,5 g de sol broyé à 0,2 mm et le placer dans un cristalliseur à bec de  $\varnothing$  80 mm (150 cc).
- Ajouter 100 cc de solution de Tamm (12,61 g d'acide oxalique et 24,9g d'oxalate d'ammonium dissous à l'eau permutée, faire volume à 1l)
- Placer dans le coffre à irradiation (sans mettre en route les agitateurs ); fermer la porte.
- Brancher le ventilateur et allumer la lampe
- Après 4 h d'irradiation, éteindre la lampe, sortir les cristallisoirs.
- Filtrer sur papier pour filtrations lentes; Laver à l'eau froide additionnée de 1% de solution de Tamm (10cc par litre). Recevoir la solution filtrée en fiole jaugée de 200 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée.

## II DESTRUCTION des IONS OXALIQUES

- Dans un becher de 100cc forme basse, prélever, avec une pipette, 50cc de solution d'attaque. Ajouter 10 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$  et évaporer lentement d'abord, puis en augmentant le chauffage jusqu'à apparition d'abondantes fumées blanches sulfuriques.
- Descendre le becher de la plaque; Laisser refroidir jusqu'à disparition des fumées blanches puis ajouter goutte à goutte, 2cc d'acide nitrique en agitant. Quand la réaction est calmée, chauffer jusqu'à apparition de fumées blanches abondantes. Descendre le becher de la plaque ; laisser refroidir. Si la solution est colorée en noir ou marron, ajouter à nouveau 2 cc d'acide nitrique et refaire le même traitement jusqu'à obtention d'une solution limpide sans coloration brune.
- A ce moment, ajouter environ 1 cc d'eau avec précautions et en agitant, puis chauffer à nouveau jusqu'à aller à sec. Reprendre ensuite par 10cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ ; Quand tout est redissous opérer le dosage par volumétrie au bichromate de potassium comme il est expliqué au chapitre "Fer total" dans la 2e partie de ce volume

GENERALITES	SOLS
	Fer ferreux facilement Soluble

## I PRINCIPE

Par attaque chlorhydrique dilué 10%. L'on fait passer en solution le fer "facilement soluble" (type sidérose, ou combinaisons organiques du fer). L'opération est menée à l'abri de toute trace d'air car les quantités dosées sont très faibles et  $\text{Fe}^{++}$  seraient aussitôt oxydées (eau bouillie, atmosphère de  $\text{CO}_2$ ).

## II PRECISION

En opérant sur 5 g de prise d'essai, on arrive à  $\angle 0,01\%$  de  $\text{FeO}$ .

## III RENDEMENT

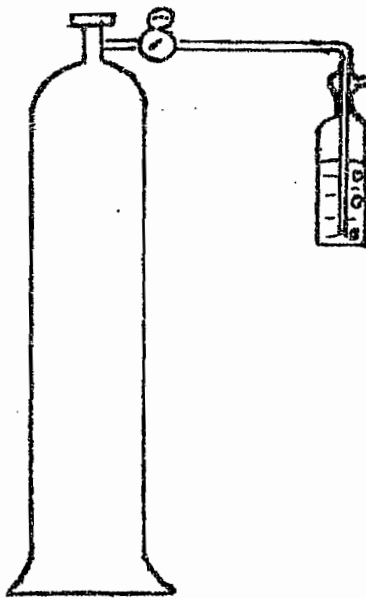
Un opérateur peut effectuer 20 dosages par jour.

## IV PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DOSAGES à CETTE CADENCE

Produits 30 kg acide chlorhydrique RP  
 20 kg acide sulfurique RP  
 20 kg acide orthophosphorique RP  
 1 g diphénylamine sulfonate de baryum  
 6 l solution titrée N/50 de bichromate de potassium  
 1 bouteille gaz carbonique

Matériel 20 erlens de 750 cc à col large  
 20 bouchons de caoutchouc n° 45  
 1 éprouvette de 30 cc  
 1 micro-burette de 5 cc  
 1 flacon laveur de DURAND  
 6 m de tube caoutchouc  $\varnothing$  intér. 8 mm

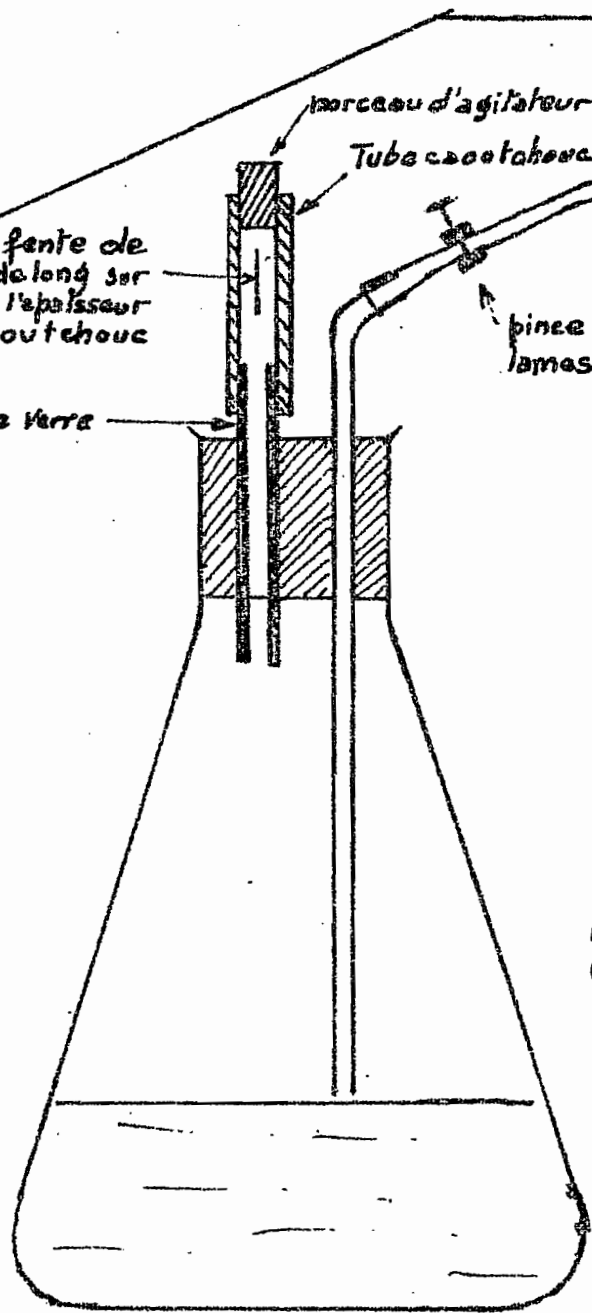


$\text{Fe}^{++}$   
facilement soluble
Alimentation  
en  $\text{CO}_2$ fente de  
1 cm de long sur  
toute l'épaisseur  
du caoutchouc

tube verre

morceau d'agitateur

Tube caoutchouc

← alimentation  
en  $\text{CO}_2$ pince à vis  
lames parallèlesFlacon d'attaque  
muni d'une soupape  
de DunsenErlen de 750 cc  
col large

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Fe <sup>++</sup> facilement soluble

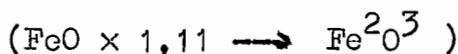
page précédente)

- Préparer 10 erlens de 750 cc munis de bouchons équipés (cf croquis
- Peser 1 g d'échantillon broyé dans des erlens parfaitement secs de 750 cc à col large; ajouter 180 cc d'eau distillée bouillie (froide)
- Boucher avec le bouchon décrit sur le croquis (comportant une soupape de Bunsen et un tube d'alimentation).
- Brancher l'arrivée de CO<sup>2</sup> et faire passer du gaz durant 5 m. afin de chasser tout l'air contenu dans l'erlen.
- Fermer la pince à vis, débrancher l'arrivée de CO<sup>2</sup> et mettre à la place l'extrémité d'un entonnoir.
- Placer dans l'entonnoir 20 cc d'acide chlorhydrique et ouvrir la pince pour laisser écouler l'acide dans l'erlen. Refermer ensuite la pince et enlever l'entonnoir.
- Placer l'erlen sur un bain sable, chauffer progressivement jusqu'à ébullition et l'y maintenir 10 m.
- Descendre l'erlen et laisser refroidir; quand il est revenu à température ambiante, brancher l'arrivée de CO<sup>2</sup> sur le tube d'alimentation et faire passer le gaz durant 5 m.
- Préparer une burette contenant une solution de bichromate de potassium N/50, une éprouvette renfermant 30 cc de mélange sulfo-phosphorique (2/3 d'acide sulfurique au 1/2 et 1/3 d'acide ortho-phosphorique) et un flacon compte gouttes d'une solution à 0,2% dans l'eau de diphenylamine sulfonate de baryum.
- En opérant très rapidement :
  - ouvrir l'erlen
  - ajouter les 30 cc de mélange sulfo-phosphorique
  - ajouter 8 gouttes de diphenylamine sulfonate de baryum
  - titrer immédiatement avec le bichromate de potassium N/50 jusqu'à virage violet.
  - noter le volume versé sur la feuille d'analyse

#### CALCULS

$$\frac{n^{\text{cc}} \text{Cr}^{2+} \text{O}^{7-} \text{K}^{2+} \text{ N/50} \times 1,44}{\text{P.E. en g} \times 10} = \text{FeO} \%$$

P.E. en g × 10



### CHAPITRE III

#### PHOSPHORE ASSIMILABLE

La méthode OLSEN ( extraction par mélange bicarbonate<sup>fluorure</sup>/de sodium) est généralement appliquée.

Nous donnons également le mode opératoire de la méthode TRUOG ( Extraction sulfurique à pH 3 ) que nous avons souvent pratiqué par colorimétrie manuelle lorsque nous ne disposions pas d'auto-analyseur.

GENERALITES	SOLS
	Phosphore assimilable méthode olsen

PRINCIPE méthode olsen modifiée par Dabin :

Extraction par le mélange  $\text{CO}_3 \text{HN}_3 - \text{NH}_4\text{F}$  à pH 8,5 + La solution est acidifiée et on effectue au Technicon la réaction de formation du complexe phosphomolybdique puis sa réduction par l'acide ascorbique et la colorimétrie à 660m.

Nous avons effectué toute une série d'essais tendant à fixer l'acidification optimale de la solution, car ce facteur a une très grande importance sur la colorimétrie. Dans les conditions opératoires décrites la quantité d'acide ajouté doit être très exactement de 0,5 cc.

Nous avons également effectué divers essais pour fixer la granulométrie de l'échantillon à traiter, sur un sol sableux nous avons obtenu :

pour un échantillon broyé à 0,5 mm	= $\text{P}_2\text{O}_5$ 0,076 ‰
0,2	= 0,079
0,1	= 0,089

Après accord des chercheurs intéressés, nous avons choisi d'opérer sur des échantillons broyés à 0,2 mm qui permettent d'obtenir une prise d'essai plus représentative que le broyage à 0,5 mm.

#### FIDELITE DE LA METHODE

Sept mesures effectuées dans un intervalle de plusieurs mois ont donné, pour une teneur moyenne de 0,079 ‰ un écart-type de 0,003.

#### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

<u>PRODUITS</u>	Bicarbonate de Sodium 3g
	Fluorure d'ammonium 1,350k

Acide Sulfurique 2,500k  
 Acide Borique 0,500k  
 Acide Ascorbique 60g  
 Molybdate d'ammonium 125g  
 Papier filtre Durieux n° 111 bande bleue Ø 90 mm 3000  
 Rouleau papier enregistreur technicon 0,33

### Matériel

flacons 250 cc plastique fermeture hermetique	20
entonnoirs plastique Ø 60 mm	26
bechers pyrex forme basse 100cc	6
bechers plastique forme basse 100 cc	26
fioles jaugées 50 cc	6
fioles jaugées 1 l	1
verres de montre Ø 50 mm	30
pipette 50 cc	1
pipette 20 cc	1
pipette 5 cc	1
pipette graduée 5 cc au 1/10	1
poire micro-pompe	1
godets plastique 30 cc avec opercule	26
godets technicon 8 cc	36
tubes de pompe technicon violet-noir	3
tubes de pompe technicon violet-blanc	3
tubes de pompe technicon vert	3
tubes de pompe technicon jaune	1,1,5

PHOSPHORE ASSIMILABLE  
(méthode Olsen)Solution d'extraction

- peser 168,040g de bicarbonate de sodium et les faire dissoudre dans 1 litre d'eau bidistillée.
- peser 74,080g de fluorure d'ammonium dans un becher de plastique et les faire dissoudre dans 1 litre d'eau bidistillée
- dans un flacon de 4l en plastique, réunir ces deux solutions et ajouter 2,200 litre d'eau bidistillée (qui sert à rincer les bechers où sont effectuées les dissolutions)
- bien agiter
- sous pH mètre ajouter une quantité suffisante d'ammoniaque concentré (50<sup>cc</sup> environ) pour ajuster le pH à 8,5

Attention si on obtient un pH supérieur à 8,5, prévenir le chef de laboratoire

- compléter à 4l avec de l'eau bidistillée et conserver en flacon de plastique

Acide borique 0,8 M

Peser 50g d'acide borique, faire dissoudre à l'eau bidistillée compléter le volume à 1l

Solution sulfomolybdique

- peser dans un becher de 250<sup>cc</sup>, 25g de molybdate d'ammonium faire dissoudre dans 100<sup>cc</sup> environ d'eau bidistillée
- dans un becher de 1l mesurer 300<sup>cc</sup> d'eau bidistillée, puis ajouter lentement, et en agitant sans arrêt, 280<sup>cc</sup> d'acide sulfurique concentré

Laisser refroidir

- réunir les deux solutions dans une fiole jaugée de 2l, compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée

Acide Ascorbique 10g/l

peser 10g d'acide ascorbique dissoudre à l'eau bidistillée compléter à 1l

Acide sulfurique ~ N

mesurer 56 <sup>cm<sup>3</sup></sup> d'acide sulfurique concentré, les verser avec précautions, et en agitant constamment dans 1l d'eau bidistillée après refroidissement compléter le volume à 2 litres.

SOLUTIONS ETALON	SOLS
	PHOSPHORE ASSIMILABLE (méthode Olsen)

- Secher à l'étuve à 105°, durant 24h, du phosphate monopotassique  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$
- Laisser refroidir dans un dessiccateur

Solution mère  $\text{P}_2\text{O}_5$  1 mg/cc

peser 1,917g de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ , les dissoudre à l'eau bidistillée, passer en fiole jaugée de 1l - compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée - bien agiter conserver en flacon de plastique

Solution Etalon pour la constitution de la gamme

mesurer très exactement les quantités ci-dessous de solution mère à 1 mg/cc, dans des fioles jaugées de 1l - compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée - bien agiter et conserver en flacon de plastique.

Solution Etalon	$\text{P}_2\text{O}_5$	Quantité de solution mère	Volume total
0,15 ‰	30 $\frac{\text{g}}{\text{cc}}$	30 cc	1 l
0,10 ‰	20 $\frac{\text{g}}{\text{cc}}$	20 cc	1 l
0,05 ‰	10 $\frac{\text{g}}{\text{cc}}$	10 cc	1 l
0,02 ‰	4 $\frac{\text{g}}{\text{cc}}$	4 cc	1 l
0,01 ‰	2 $\frac{\text{g}}{\text{cc}}$	2 cc	1 l



MODE OPERATOIRE	SOLS
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ASSIMILABLE (méthode Olsen)

- Toute la vaisselle utilisée pour ces dosages est strictement réservée à cet usage et classée à part
- La solution d'extraction et l'acide sulfurique utilisés doivent être les mêmes pour toute une série. S'assurer, avant de commencer que l'on possède une quantité suffisante de ces réactifs.

### I - Extraction

- En raison de la granulométrie élevée et de la faiblesse de la prise d'essai opérer le prélèvement avec un soin tout particulier
- totalité du sachet de terre broyée à 0,2 mm versé dans un plateau - bien mélanger, prélever par points en prenant toute l'épaisseur de la couche.
  - Peser 1g de sol broyé à 0,2 mm et le placer dans un flacon de 250<sup>cc</sup> en polyéthylène.
  - ajouter avec une pipette, 50<sup>cc</sup> de solution d'extraction
  - placer la capsule d'obturation et visser le bouchon
  - monter les flacons sur l'agitateur et agiter 1 heure
  - filtrer sur entonnoirs de plastique de Ø 60 mm garnis de papier "bleu" Ø 90 mm ne pas laver
  - prélever 20<sup>cc</sup> dans des bechers en plastique de 100<sup>cc</sup> forme basse

### II - Préparation de la gamme étalon

Préparer 6 bechers de pyrex de 50<sup>cc</sup> marqués 0 - 0,01 - 0,02 - 0,05 - 0,10 - 0,15

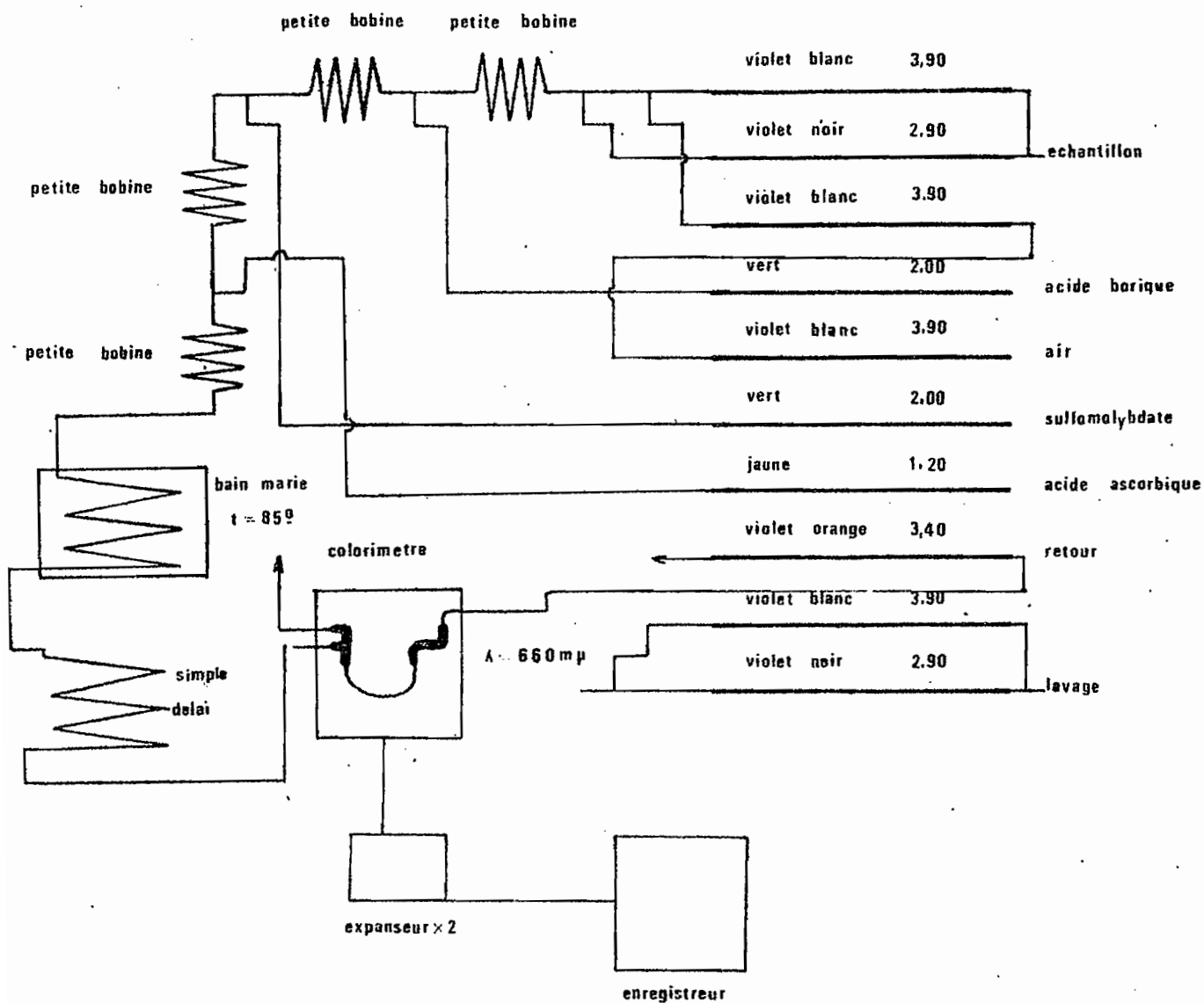
- dans le n° 0 placer 5<sup>cc</sup> (pipette) de solution d'extraction
- dans chacune des autres placer 5<sup>cc</sup> (pipette) de solution étalons 0,01 - 0,02 - 0,05 - 0,10 - 0,15 - % P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> en respectant pour le pipetage l'ordre ci-dessus
- placer les bechers sur un bain sable réglé à 80° environ
- évaporer à sec (durée 1 à 2 h)
- reprendre par de petites quantités de solution d'extraction (il faut environ 20<sup>cc</sup>)

- quand tout est redissous, filtrer sur papier bleu de  $\varnothing$  90 mm placés sur des entonnoirs de  $\varnothing$  60 mm en recevant la solution filtrée dans des fioles jaugées de 50<sup>cc</sup> - laver avec de la solution d'extraction jusqu'à compléter le volume au trait de jauge
- bien agiter et prelever 20<sup>cc</sup> (à la pipette) que l'on place dans des bechers de plastique de 100<sup>cc</sup> forme basse.

### III - Neutralisation

dans chaque becher, de la gamme et des échantillons, verser avec grandes précautions et en agitant constamment (pour éviter des pertes par projections) 0,5<sup>cc</sup> d'acide sulfurique concentré mesurés avec un ensemble pipette graduée-micropompe et ajoutés goutte à goutte (ne pas utiliser les dernières divisions de la pipette)

- couvrir d'un verre de montre et attendre le lendemain
- filtrer sur entonnoirs de plastique  $\varnothing$  60 mm garnis de papier bleu  $\varnothing$  90 mm, en recueillant la solution dans des godets de plastique réservés à cet usage ne pas laver
- Envoyer en photométrie les godets (gamme et échantillons) avec la feuille d'analyse.



Bois ens broyés à 0,2 mm

AGM =

Views

Num: \_\_\_\_\_

$$V_{fsd} =$$
 $\frac{1}{e} =$ 

$P^{205}$  Assimilable  
(meth. Olsen)

Commence  
/e:

Termine  
/e=

Verifio  
(Visa)

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'éch<sup>ons</sup> =

[illegible]

GENERALITES	SOLS
	Phosphore Assimilable méthode TRUOG

## I PRINCIPE

Les ions Phosphore "assimilable" sont extraits du sol par une solution sulfurique 0,002 N tamponnée à pH 3 pour addition du sulfate d'ammonium.

On forme ensuite, avec l'ion  $PO_4^{4-}$  et extrait un complexe phospho-molybdique qui, réduit par le chlorure stanneux, donne un composé bleu absorbant essentiellement à 830 m $\mu$ .

Ne possédant pas de spectrophotomètre nous permettant des mesures à cette longueur d'onde, nous opérons à 650 m $\mu$  mais nous craignons que nos chiffres soient faussés par le composé bleu donné par réduction de l'excès de réactif (ce composé absorbant principalement à 630 m $\mu$ ).

Dans les conditions d'extraction, nous ne pouvons pas risquer d'entraîner de silice en quantité appréciable (ce qui causerait une interférence).

## II PRECISION 0,05 % en $P_2O_5$

## III RENDEMENT 16 dosages par opérateur et par jour ( le rendement est limité par la capacité de l'agitateur mécanique).

## IV PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DOSAGES EFFECTUES à cette cadence

Produits

- 1 kg Acide sulfurique RP par toxicologie
- 1,400 kg Sulfate d'ammonium RP
- 35 g Molybdate d'ammonium
- 10 g Chlorure stanneux RP
- 15 cm<sup>3</sup> Acide chlorhydrique RP
- 5 g Etain en grenailles
- 1100 Papier filtre "bande bleue" Ø 125 mm

Matériel

- 16 Flacons d'extraction 750cm<sup>3</sup> avec bouchons polyéthylène
- 16 Entonnoirs tige courte de Ø 70 mm
- 16 B echers de 150 cc forme haute
- 1 Pipette de 20 cc à 2 traits
- 1 Eprouvette graduée de 500 cc
- 1 Burette de 50 cc
- 1 Burette de 25 cc
- 1 Burette de précision de 10 cc
- 1 Burette de 5 cc
- 25 Tubes à essai pour colorimètre Lumetron
- 25 Bouchons en polyéthylène pour tubes à essai
- 3 Supports de tubes à essai ( de 10 tubes chacun).

PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	Phosphore Assimilable Méthode Truog

#### I ACIDE SULFURIQUE $\sim N / 100$

- Mesurer 0,28 cc d'acide sulfurique concentré pur dans un ballon jaugé de 1 l.
- Compléter à 1 l. avec eau distillée

#### II SOLUTION SULFURIQUE D'EXTRACTION

- Mesurer 200 cc d'acide sulfurique  $\sim N / 100$  dans un ballon jaugé de 1 l.
- Ajouter, dans le ballon, 3 g de sulfate d'ammonium
- Compléter le volume à 1 l. avec eau distillée.

#### III SOLUTION SULFURIQUE DE MOLYBDATE D'AMMONIUM

- Dissoudre 25 g de molybdate d'ammonium dans 200 cc d'eau tiède (60°env) si nécessaire, filtrer ----> (a)
- Mesurer 280 cc d'acide sulfurique concentré; les verser, avec précautions et en agitant sans cesse, dans 520 cc d'eau distillée. laisser refroidir ----> (b)  
Verser lentement et en agitant la solution (a) dans la solution (b)

#### IV CHLORURE STANNEUX " pour COLORIMETRIE "

- Peser 5 g de chlorure stanneux dans un becher de 250 cc
- Ajouter 20 cc d'acide chlorhydrique pur.
- Couvrir d'un verre de montre; tiédifier au bain sable pour dissoudre
- Laisser refroidir; passer dans un ballon jaugé de 200 cc; compléter le volume avec de l'eau distillée.
- Conserver en flacon de verre jaune; mettre au fond du flacon un petit grain d'étain métallique.

#### V SOLUTION ETALON de $P_2O_5$ - Voir à " Solutions titrées "

METHODE D'ANALYSE	SOLS
	Phosphore Assimilable Méthode Truog

## I EXTRACTION

- Peser 2 g de terre dans un flacon de 750 cc
- Ajouter 400 cc de solution sulfurique d'extraction
- Placer dans l'agitateur mécanique et faire tourner 2 h.
- Filtrer sur papier bande bleue; en général, le 1er liquide écoulé est trouble, le jeter et filtrer jusqu'à obtenir un liquide bien clair.
- Prélever 20 cc dans des tubes pour colorimètre

## II PREPARATION DE LA GAMME

- Préparer 9 tubes jaugés de 20 cc pour colorimètre, numérotés 0, A, B, C, D, E, F, G, H.
- Placer dans chacun 4 cc d'acide sulfurique env. N/100 à l'aide d'une burette
- Remplir une burette de 10 cc avec la solution étalon de  $P^{20}_5$  à 5  $\gamma$ /cc
- Verser dans le tube A - 0,5 cc de solution étalon
 

"	B	-	1,0 cc	"
"	C	-	1,5 cc	"
"	D	-	2,0 cc	"
"	E	-	2,5 cc	"
"	F	-	3,0 cc	"
"	G	-	3,5 cc	"
"	H	-	4,0 cc	"
- Compléter les 9 tubes de la gamme jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; boucher et bien agiter.

## III COLORIMETRIE

- Placer dans chacun des tubes de la gamme et des échantillons, 1 cc de solution sulfurique de molybdate d'ammonium, puis 4 gouttes de solution de chlorure stanneux "pour Colorimétrie". Boucher, bien agiter, attendre ensuite 5 m.

Mesure au colorimètre LUIETRON :

F 478 - Placer sur le colorimètre le filtre de longueur d'onde 650

- Placer le tube 0 de la gamme dans la case marquée "blanc" du porte-tube; Régler le tarage sur la graduation 100 de l'échelle "Transmission".
- Passer ensuite les tubes de la gamme d'abord, puis des échantillons
- Entre chaque mesure, passer le tube "blanc" et corriger le tarage à 100 si nécessaire.

Noter sur la feuille d'analyse : prise d'essai  
 volume de la solution  
 volume du prélèvement  
 lecture du colorimètre

Pour la gamme noter : quantités de solution étalon  
 lectures du colorimètre

#### IV CALCULS

- Disposer d'une feuille de papier millimétré où sont portés sur l'échelle horizontale les quantités de  $P^{205}$  en  $\lambda$  sur l'échelle verticale les graduations du colorimètre

1/ Porter au crayon chacune des lectures de la gamme :

O	-----	0	$\lambda$
A	-----	2,5	"
B	-----	5,0	"
C	-----	7,5	"
D	-----	10,0	"
E	-----	12,5	"
F	-----	15,0	"
G	-----	17,5	"
H	-----	20,0	"

2/ Avec la règle courbe, tracer au crayon la courbe qui relie ces points.

3/ Relever les  $\lambda$  de  $P^{205}$  correspondants aux mesures effectuées et les inscrire dans la colonne  $\lambda$ /lecture de la feuille d'analyse.

4/  $\lambda$  / Lecture  $P^{205} \times \text{Vol. Sol.}^{\text{on}}$  cc  

$$\frac{\quad}{\text{Vol. prélèvt. en cc} \times 1000} = \text{mg/P.E.}$$

5/ 
$$\frac{\text{mg / P.E.}}{\text{P.E. en g}} = P^{205} \text{ o/oo}$$

N .B. Joindre la courbe à la feuille d'analyse

Pour les lectures inférieures à celle du point H de la courbe ( 20 ), ne rien inscrire, les analyses doivent être refaites.



## CHAPITRE IV

### MANGANESE " Soluble "

Extraction par eau saturée de  $\text{CO}_2$ ,  
( Nous utilisons l'eau gazeuse du commerce )  
puis colorimétrie au Technicon ou manuelle au Spectrophotomètre  
Jean et Constant .

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Mn "Soluble"

## I - EXTRACTION

- Peser 10 g de sol dans un erlen de 500 cc -
- Introduire un barreau d'agitateur magnétique -
- Ajouter 200 cc d'eau saturée en  $\text{CO}_2$ ; exactement mesurés -
- Avec chaque série faire un "blanc" à partir de 200 cc d'eau saturée en  $\text{CO}_2$  -
- Bien boucher, agiter légèrement et laisser au repos 15 minutes -
- Déboucher l'erlen et le placer sur agitateur magnétique -
- Agiter 20 minutes, puis passer la totalité de la suspension en fiole jaugée de 250 cc - compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau permutée - bien agiter -
- Filtrer sur sec, en jetant les 50 premiers  $\text{cm}^3$  écoulés -
- Prelever, 100 cc de solution filtrée, dans un becher de 250 forme basse - évaporer à sec sur bain sable - quand l'évaporation est terminée reprendre par 1 cc d'acide chlorhydrique, couvrir d'un verre de montre et chauffer légèrement pour redissoudre le résidu, enlever le verre de montre en le rinçant avec très peu d'eau ainsi que les parois du becher -

## II - PREPARATION DE LA GATTE

### a - Si on pratique la colorimétrie à l'autoanalyseur "Technicon" -

Préparer 5 bechers dans lesquels on mesure très exactement, à l'aide d'une burette au 1/20 les quantités suivantes de solution à 100 g/cc de  $\text{MnO}$  =

becher	10 g/cc	.....	5 cc	de solution titrée de		
				$\text{MnO}$		
"	8 "	.....	4 cc	"	"	"
"	5 "	.....	2,5	"	"	"
"	3 "	.....	1,5	"	"	"
"	0 "	.....	0	"	"	"

### b - Si on pratique la colorimétrie au spectrophotomètre

"JEAN et CONSTANT"

Préparer 2 bechers dans lesquels on mesure comme ci-dessus;

becher E	.....	7,1 cc	de solution titrée de $\text{MnO}$
becher O	.....	0 cc	de solution titrée de $\text{MnO}$

.../...

### III - DEVELOPPEMENT DE LA COLO'ATION

- Dans chaque becher d'échantillon,, et de la gamme, mesurer 10 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$ , chauffer jusqu'à apparition de fumées blanches sulfuriques abondantes -
- Laisser refroidir, reprendre par 25 cc d'eau permutée, puis 5 cc d'acide phosphorique concentré -
- La redissolution doit être complète - s'il y avait un résidu blanc insoluble, chauffer jusqu'à dissolution - Si l'on n'arrive pas à le dissoudre, filtrer sur papier gris, laver à l'eau permutée, puis faire bouillir pour concentrer et revenir au volume initial -
- Ajouter alors 20 mg environ de périodate de potassium - porter à ébullition - ajouter encore avec beaucoup de précaution, quelques mg de périodate, maintenir à ébullition 5 mn -
- Laisser refroidir, / fioles jaugées de 50 cc -  
passer en

### IV - COLORIMETRIE

#### a) - Sur autoanalyseur "Technicon"

Se conformer aux indications portées sur la feuille de travail

#### b) - Sur spectrophotomètre " Jean et Constant"

Longueur d'onde = 546 m/<sup>u</sup>  
Cellule = A  
Cuve = 2 Cm  
Contrôle tare = 60

## Deuxième partie

### Eléments Totaux

CHAPITRE I	=	Bases totales
CHAPITRE II	=	Analyses générales
CHAPITRE III	=	Silice
CHAPITRE IV	=	Alumine
CHAPITRE V	=	Fer
CHAPITRE VI	=	Manganèse
CHAPITRE VII	=	Titane
CHAPITRE VIII	=	Phosphore
CHAPITRE IX	=	Calcium - Magnésium
CHAPITRE X	=	Sodium - Potassium
CHAPITRE XI	=	Perte au feu
CHAPITRE XII	=	CO <sup>2</sup>
CHAPITRE XIII	=	Soufre

## CHAPITRE I

### BASES TOTALES

Pendant de nombreuses années, la méthode classique de mise en solution admise par les pédologues consistait en un simple traitement nitrique ( 5 h d'ébullition ).

Récemment, devant le désir exprimé par les divers chercheurs d'avoir des résultats représentant la totalité des éléments existants dans l'échantillon, nous sommes venus à l'attaque fluo-per-chlorique applicable non seulement aux sols mais à <sup>presque</sup> tous les silicates.

GENERALITES	S O L S
	<u>Bases Totales</u> par attaque nitrique

- On appelle "Bases Totales par attaque nitrique" non pas la totalité des éléments existants dans l'échantillon, mais ceux qui sont mis en solution par une attaque de 5 heures à l'acide nitrique bouillant. Les résultats sont exprimés en milliéquivalent pour 100 g de sol.
- Les dosages étant faits par photométrie de flamme on doit éliminer les ions gênants ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ).  
 $\text{NO}_3^-$  est éliminé par évaporation de l'acide résiduel et par chauffage du résidu pour décomposer les nitrates.  
Fe et Al sont éliminés par précipitation à l'ammoniaque en présence de sels d'ammonium (pour éviter l'adsorption de Ca et Mg par le précipité d'hydroxydes).  
les sels ammoniacaux amenés par ces opérations sont chassés par chauffage, on utilise des épiradiateurs pour éviter la sublimation de ces sels sur les parois du bécher.
- Lorsque les échantillons sont très chargés en matières organiques celles-ci risquent de n'être pas entièrement détruites par l'attaque nitrique. Dans ce cas le résidu d'attaque est fortement charbonneux. Nous reprenons ce résidu par 5 cc d'acide nitrique + 0,5 cc d'acide sulfurique concentré et allons à fumées blanches. Si au moment de l'apparition de ces fumées blanches la solution est encore noirâtre, on laisse refroidir, ajoute encore 2 cc d'acide nitrique et chauffe à nouveau jusqu'à fumées blanches, puis lorsque la solution sulfurique n'est plus colorée nous allons complètement à sec pour éliminer au maximum l'acide sulfurique.
- Lorsque les échantillons sont très chargés en manganèse, nous ajoutons, après la reprise et avant la précipitation des hydroxydes, 1 cc d'eau oxygénée - ceci aux deux précipitations-
- Dans les deux cas le "blanc" est traité de la même façon.

#### RENDEMENT

Un manipulateur effectue une série de 20 échantillons tous les deux jours.

#### ECART TYPE

Deux échantillons ont été analysés sept fois à des intervalles d'une à deux semaines. On a obtenu :

Echantillon Témoin	% Ca $\sigma$	% Mg $\sigma$	% K $\sigma$	% Na $\sigma$
x	2,44 0,33	2,73 0,37	0,81 0,08	0,51 0,18
U	10,64 1,07	10,46 1,90	2,16 0,25	0,46 0,11

soit environ 13 % d'écart en valeur relative, sauf pour le sodium où la dispersion est beaucoup plus grande.

PRODUITS ET MATERIEL	S O L S
	BASES TOTALES

Pour 1.000 dosages de Bases Totales

### PRODUITS

- Acide nitrique "Merck 456" 35 l
- Acide chlorhydrique "Merck 319" 25 l
- Ammoniaque "Merck 5432" 20 l
- Chlorure d'ammonium "Merck 1145" 21 kg
- Filtres Durieux n° 111 "bleu" Ø 125 2.300

### MATERIEL

- 50 erlens 250 cc col étroit
- 46 entonnoirs Ø 35 mm
- 23 entonnoirs Ø 70 mm
- 25 verres de montre Ø 35 mm
- 25 agitateurs Ø 6 mm longueur 17 cm
- 25 fioles jaugées bouchées de 150 cc
- 65 flacons en matière plastique de 250 cc
- 200 g de billes de verre Ø 4 mm

METHODE D'ANALYSE	S O L S
	BASES TOTALES

## I - Mise en solution

- peser 5 g d'échantillon broyé à 0,1 mm dans un erlen de 250 cc col étroit.
- ajouter 8 billes de verre, puis 30 cc d'acide nitrique concentré. Bien agiter pour mouiller l'échantillon, puis recouvrir d'un entonnoir de  $\varnothing$  35 mm et placer sur bain de sable.
- avec chaque série mettre un blanc
- porter à ébullition et y maintenir 5 heures (noter les heures sur la feuille de travail)
- après 5 heures enlever les entonnoirs, les rincer d'un jet de pissette, réduire le chauffage et aller à sec.
- quand les erlens sont à sec, augmenter le chauffage au maximum et y maintenir 1 heure de façon à détruire les nitrates.
- laisser refroidir. Si le résidu est noir prévenir le chef de laboratoire avant de continuer.
- reprendre par 10 cc d'acide chlorhydrique, couvrir d'un verre de montre, quand le résidu est repris, ajouter 50 cc d'eau permutée et chauffer jusqu'à obtenir une solution limpide et un résidu blanc et grenu.
- enlever du bain de sable, rincer le verre de montre et les parois d'un jet de pissette, diluer avec de l'eau permutée froide jusqu'à volume d'environ 100 cc

### 1° Précipitation

- ajouter alors 10 cc de solution de chlorure d'ammonium à 150 g/l placer un agitateur dans chaque erlen.
- avec une pissette, ajouter de petites quantités d'ammoniaque au 1/3. Bien agiter. Avec le bout de l'agitateur déposer une très petite goutte de solution sur du papier pH (rouleau pH 5,5 à 8,0) et répéter, si nécessaire l'adjonction d'ammoniaque jusqu'à obtenir un pH compris entre 7, et 7,5
- chauffer à ébullition sur le bain de sable jusqu'à ne plus sentir d'odeur d'ammoniaque.
- filtrer sur papier bande bleue, laver 3 fois par décantation dans l'erlen, puis 2 fois après passage sur le filtre avec une solution bouillante de chlorure d'ammonium à 5 % (50 g/l)



- la solution filtrée est recueillie dans des béchers de 600 cc marqués du numéro des échantillons, et mis à concentrer
- le précipité et le filtre sont remis dans l'erlen d'attaque ajouter environ 50 cc d'eau permutée, 5 cc d'acide chlorhydrique, et déchiqueter le papier avec l'agitateur. Agiter et tiédir jusqu'à redissolution complète du précipité. On doit obtenir une solution bien claire.

## 2° Précipitation

- ajouter 10 cc de solution de chlorure d'ammonium à 150 g/l et effectuer une deuxième précipitation suivie de filtration et lavage en suivant très exactement le mode opératoire de la première précipitation, et en recueillant les solutions filtrées dans le bécher de la première opération

## Destruction des sels ammoniacaux

Les solutions sont chauffées sur plaque et l'on place des épi-radiateur au dessus des béchers.

Lorsque les solutions sont très concentrée réduire le chauffage de la plaque, pour éviter les projections, mais laisser les épi-radiateurs à plein régime.

Maintenir le chauffage jusqu'à disparition des sels ammoniacaux. Cela demande environ 16 heures (une nuit).

## Reprise du résidu d'évaporation

- éteindre les épi-radiateurs et les enlever de sur les béchers
- laisser refroidir
- reprendre par 5 cc d'acide chlorhydrique versés le long des parois du bécher
- recouvrir d'un verre de montre et chauffer au bain de sable jusqu'à reprise du résidu
- ajouter 50 cc d'eau permutée et chauffer légèrement jusqu'à obtenir une solution bien limpide
- laisser refroidir, passer en fioles jaugées de 150 cc. Compléter le volume avec de l'eau permutée. Boucher et bien agiter pour homogénéiser la solution.
- passer ces solutions dans les flacons plastiques de stockage après les avoir rincés deux fois avec la solution qu'il doivent contenir
- marquer les flacons du numéro des échantillons
- marquer le blanc du numéro de la série (voir feuille d'analyse).
- les flacons sont placés dans un portoir marqué du numéro de la série.

## II.- Photométrie

Les solutions de "bases totales" sont passées en photométrie de flamme dans les conditions suivantes :

## Ca

- petit brûleur
- acétylène - bouteille : 1,3 kg/cm<sup>2</sup>  
                  appareil : 240 mm WS
- air - appareil : 0,5 kg/cm<sup>2</sup>
- oxygène - bouteille : 1 kg/cm<sup>2</sup>
- sensibilité : 100
- renforcement : 4
- étalon "Ca - B.T. - 10 méq."  
réglé sur 10 échelle Ca

## Mg

- petit brûleur
- hydrogène - bouteille : 1,3 kg/cm<sup>2</sup>
- appareil : 560 mm WS
- air - appareil : 0,5 kg/cm<sup>2</sup>
- sensibilité 100
- renforcement 10
- étalon "Mg - B.T. - 8 méq."
- réglé sur 8 échelle K

## Na

- gros brûleur
- butane - appareil 40 mm  $WS$
- air - appareil 0,5 kg/cm<sup>2</sup>
- sensibilité 100
- renforcement 3
- étalon - Deux étalonnages possibles :

a) -teneur  $\leq 1$  méq.

Etalon "Na 1 - B.T. - 1 méq."  
réglé sur 100 échelle Na

b) teneur  $\rightarrow$  1 méq.

Etalon "Na 2 - B.T. - 1,8 méq." réglé sur 180 échelle Na

## K

- gros brûleur
- butane - appareil 40 mm WS
- air - appareil 0,5 kg/cm<sup>2</sup>
- sensibilité 100
- renforcement 6
- étalon " K - B.T. - 8 méq." réglé sur 8 échelle K

## Dilutions

Effectuer les dilutions avec la "Solution 0 - B.T."

SOLUTIONS D'ETALONNAGE	S O L S
	BASES TOTALES

Toutes les olutions sont établies à partir des "Solutions Etalons" à 1 mg/cc d'élément et par dilution avec la "Solution 0 - B.T."

Le titre est calculé pour les conditions habituelles  
P.E. - 5 g vol. 150 cc

"Solution 0 B.T."

Acide chlorhydrique 33,3 cc/l

"Ca - B.T. - 10 méq." (66,66 mg/l Ca)

Solution étalon Ca 1 mg/cc = 33,3 cc  
Compléter à 500 cc avec "Solution 0 - B.T."

"Mg - B.T. - 8 méq." (32,38 mg/l Mg)

Solution étalon Mg 1 mg/cc = 16,19 cc  
Compléter à 500 cc avec "Solution 0 - B.T."

"Na 1 - B.T. - 1 méq." (7,67 mg/l Na)

Solution étalon Na 1 mg/cc = 3,84 cc  
Compléter à 500 cc avec "Solution 0 - B.T."

"Na 2 - B.T. - 1,8 méq." (13,81 mg/l Na)

Solution étalon Na 1 mg/cc = 6,90 cc  
Compléter à 500 cc avec "Solution 0 - B.T."

"K - B.T. - 8 méq." (104 mg/l)

Solution étalon K 1 mg/cc = 52,00 cc  
Compléter à 500 cc avec "Solution 0 - B.T."

Toutes ces solutions sont conservées en flacons de plastique.



0576

Nombre  
d'echons :

Reglages  
Spectrophotométrie

Ca

- petit brûleur
- Acétylène  
bouteille = 1,3  
appareil = 240 mm
- Air  
appareil = 0,5 kg
- Oxygène  
bouteille = 1 kg
- Sensibilité = 100
- Renforcement = 4
- Etalon  
# Ca - B.T. - 10 mg  
Règle sur 10 échelle  
"0" - Sol<sup>on</sup> "0" - B.T.

Mr

- Petit bruleur
- Hydrogene  
bouteille : 1,3  
appareil : 560 k
- Air  
appareil : 0,5 kg
- Sensibilite = 100
- Renforcement = 10
- Etalon
- "Kg.-B.T. - 8 meg."  
regle sur 8 echelle
- "0" - selon "0-B."

Toutes dilutions  
faites avec sol<sup>n</sup> "O".

A-85

卷之四

Bases Totales  
Na et K

## Commencé

10

## Termine

1. \_\_\_\_\_

**Verific**

(Visa)

Relevé  
d'activité

□

Nombre  
d'échecs

[illegible]

Réglages  
Spectrophotomé

- Gros bruleur
- Bureau
- Appareil : 40 mm t
- Air
- Appareil : 0,5 kg
- Sensibilite : 100
- Renforcement : 3
- Etalons
- N° 1 - B.T. - 1 m  
regle sur 100 échelle
- N° 2 - B.T. - 1,8 m  
regle sur 120 échelle
- O. solen "O.B.T"

No. 1 → utilisable  
0 à 100  
No. 2 → utilisable  
100 à 180

- K
- Gros bruleur
- Butane
- Appareil 4. M
- Air
- Appareil 1.5 M
- Sensibilite 200
- Renforcement 6
- Etalon
- "K. B. T. - 2 meg"
- regle au "Oechelle K"
- 0 - 5 "0 - B. T."

Toutes dilutions  
faites avec Solon Q1

**A-26**

GENERALITES	SOLS
	Bases Totales par attaque fluo-perchlorique

## I PRINCIPE

L'échantillon est d'abord attaqué par l'acide perchlorique à froid par crainte d'une trop vive oxydation des matières organiques.

Les silicates sont ensuite attaqués par l'acide fluorhydrique; Un nouveau traitement perchlorique permet de chasser toute trace de fluor. Après départ de la totalité de l'acide perchlorique, la solution chlorhydrique, chargée de lanthane, est traitée en Absorption Atomique pour Ca, Mg et Photométrie de flamme pour Na, K. (Le réglage de ces appareils est indiqué sur les feuilles de travail). La filtration des solutions est opérée sur papier "sans cendres" car cette qualité est exempte de Ca.

## II REPETABILITE

Nous n'avons pas encore suffisamment pratiqué cette méthode pour connaître sa répétabilité : tous les essais qui ont précédé sa mise en route (comparaison avec des échantillons type B.C.S. et avec d'autres laboratoires) sont très favorables.

## III RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 100 mises en solution par semaine.

## IV PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour TRAITER 1000 ECHANTILLONS à CETTE CADENCE

Matériel	Produits
63 bechers téflon 50cc forme basse à bec.	2,500l acide perchlorique
42 verres de montre en plastique Ø 60 mm	2,500l acide fluorhydrique
1 éprouvette graduée en plastique 5cc	6 l acide chlorhydrique
2 " " en verre 25cc	1,400kg Oxyde de Lanthane (qualité optique)
50 fioles jaugées de 50cc	1100 papier filtre sans cendres (Ø 90mm, filtration lente)
2 pipettes jaugées de 10cc	
21 tubes de centrifugeuse en plastique	
21 entonnoirs plastique Ø 50mm	
200 tubes pilluliers plastique (tubes Caubère n°337)	

PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	Bases Totales par attaque Fluo-perchlorique

SOLUTION DE LANTHANE à 100 g/l de  $\text{La}^{+++}$  en milieu HCL 1 %

- Sécher à l'étuve à 105° de l'oxyde de lanthane ( qualité optique )
- Peser 117,26 g d'oxyde de lanthane dans un becher de 600 cc  
Recouvrir d'un verre de montre
- Dans une éprouvette de 250 cc, mesurer 223 cc d'acide chlorhydrique concentré à 32 % (D = 1,16 )
- A froid, introduire lentement environ 5 cc par l'orifice libre entre le bec du becher et le verre de montre. ( se placer sous une hotte ).  
La réaction est très violente. Quand elle est calmée, introduire une nouvelle portion d'acide, agiter et attendre à nouveau. Renouveler l'opération jusqu'à avoir consommé tout l'acide. La dissolution doit être complète.
- Laisser refroidir, passer en fiole jaugée de 1 l., compléter avec de l'eau permutée, bien agiter. Filtrer sur papier sans cendres.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 30 %

- Mesurer 300 cc d'acide avec une éprouvette; Ajouter 700 cc d'eau permutée mesurée à l'éprouvette.
- Agiter. Conserver en flacon de plastique



MODE OPERATOIRE	SOLS
	Bases Totales ( mises en solution )

- Peser 0,5 g d'échantillon broyé à 100/<sup>u</sup> dans un becher Téflon de 50cc.
- Ajouter à la série un becher vide marqué "blanc".
- Verser avec précautions, dans chaque becher, 1 cc d'acide perchlorique concentré.
- Recouvrir d'un verre de montre en plastique.
- Laisser attaquer à froid durant 1/2 heure.
- Retirer le verre de montre, le rincer d'un jet de pissette.
- Ajouter 2 cc d'acide fluorhydrique (mesuré avec une éprouvette de 5 cc en plastique ).
- Chauffer sur bain sable jusqu'à disparition de toute fumée blanche .
- Reprendre avec 1 cc d'acide perchlorique et aller à sec une 2ième fois jusqu'à disparition complète des fumées blanches.
- Reprendre avec 1 cc d'acide chlorhydrique concentré et évaporer à sec une 3ième fois.
- Reprendre alors avec 10 cc d'acide chlorhydrique à 30%; Chauffer lentement, en couvrant d'un verre de montre en plastique, jusqu'à redissolution complète des sels.
- Préparer des fioles jaugées de 50 cc dans lesquelles on mesure 10 cc de solution de Lanthane à 100 g/l.
- D'un jet de pissette, transférer la solution d'attaque dans les fioles jaugées de 50 cc; Bien rincer le becher en passant la solution de rinçage dans la fiole jaugée.
- Laisser refroidir, compléter le volume à 50 cc avec de l'eau permutée. Bien agiter. /4.000 t/min.
- Passer en tube plastique de centrifugeuse et centrifuger 5 minutes à /
- Filtrer sur papier Ø 90 mm bleu, placé dans un entonnoir de plastique de Ø 50 mm.
- Placer sous l'entonnoir un tube de plastique de 50 cc portant le n° de l'échantillon.

Attention : l'entonnoir et le tube doivent être bien secs.

.../...

- Filtrer environ 5 cc de solution. Laisser s'écouler entièrement le liquide contenu dans l'entonnoir. Rincer les parois du tube de plastique avec la solution filtrée, puis la jeter. Remettre le tube en place et continuer la filtration de la totalité de la solution. Laisser s'écouler tout le liquide de l'entonnoir. Ne pas laver. Boucher aussitôt le tube de plastique, reporter sur le bouchon le n° de l'échantillon, placer dans un portoir et mettre celui-ci dans la salle de stockage des solutions. Indiquer sur l'étiquette du portoir le n° de la série et celui du 1er et du dernier échantillon.

GAMME ETALONNAGE par	SOLS	
ABORPTION ATOMIQUE		
	Bases	Totales
	Ca	Mg

On part des solutions suivantes :

- La  $\text{Cl}^3$  à 100 g/l de La
- Hcl à 1%
- Ca 0,5 mg/cc
- Mg 0,5 mg/cc

meq/100	Ca			Mg			La	compléter à volume
	$\gamma$ /cc	$\gamma$ dans volume	Ca 0,5 mg/cc	$\gamma$ /cc	$\gamma$ dans volume	Mg 0,5 mg/cc	100 $\gamma$ /l cm <sup>3</sup>	avec Hcl 1 %
0	0	0	0	0	0	0	200	1000
0,5	1	500	1	0,6	300	0,6	100	500
1,0	2,0	1000	2	1,2	600	1,2	100	500
1,5	3,0	1500	3	1,8	900	1,8	100	500
2,0	4	2000	4	2,4	1200	2,4	100	500
4,0	8	4000	8	4,8	2400	4,8	100	500
6,0	12	6000	12	7,2	3600	7,2	100	500
10,0	20	20000	40	12,0	12000	24	200	1000
			71cc			42,0		

SOLUTIONS D'ETALONNAGE	BASES TOTALES
	Na K photométrie de flamme

On part des Solutions suivantes :

Na 1 mg/cc  
 K 1 mg/cc  
 La<sup>+++</sup> 100 g/l en milieu HCl 1%  
 HCl 1%

### Na

Solution meq / 100g	Na 1mg/cc cc	LaCl <sup>3</sup> cc	compléter avec HCl 1% à vol.
0	0	200	1000
1,5	3,45	200	1000
3,0	6,90	200	1000

### K

Solution meq / 10 <sup>0</sup> g	K 1mg/cc cc	La Cl <sup>3</sup> cc	compléter avec HCl 1% à vol.
4	15,6	200	1000
8	31,2	200	1000

100

10 - Dec - 1968

d'échant<sup>ons</sup> =

Séries attaquées  
simultanément:

reprise le ... filtre le ...

A. 9

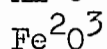
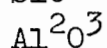




## CHAPITRE II

### ANALYSES GENERALES

C'est le dosage de l'ensemble des éléments majeurs :



Perte au feu

Le total de ces 12 déterminations doit être compris entre 98,5 et 101,5%  
Chacun de ces éléments fait l'objet d'un chapitre.

Ces dosages sont généralement effectués sur la même prise d'essai.

On opère soit une mise en solution totale par fusion alcaline (voir au dosage de la silice par cette méthode)

soit une mise en solution ménagée qui va solubiliser les composants du genre bauxites ou argiles et laisser inattaqués nombre de silicates, c'est l'attaque Triacide qui permet de distinguer

- La "Silice combinée"
- Le "Résidu quartzeux"

Les éléments sont ensuite dosés sur l'une ou l'autre solution.

Les méthodes de dosage des éléments totaux que l'on trouvera dans les chapitres suivants sont généralement applicables à l'une ou l'autre de ces méthodes de mises en solution et bien souvent à toute autre méthode de solubilisation, sauf évidemment dans certains cas tels que le phosphore après attaque triacide ou les métaux alcalins après fusion alcaline.



# Analyses Générales

Attaques triarides Fusions alcalines

Transferts

Série

Sols

Roches

Divers

Le.....

Groupage  
des résultats

Commencé  
le.....

Terminé  
le.....

Vérifié  
(Visa)

Nombre  
d'échantillons:

N° Labo

105° sèche à 105° En % de l'échantillon

SiO<sup>2</sup> totale

Residu quartzeux

SiO<sup>2</sup> combinée

Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>

Fe total exprimé en Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>

FeO

Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>

TiO<sup>2</sup>

MnO

CaO

MgO

K<sup>2</sup>O

Na<sup>2</sup>O

P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>

Perte au feu

Total

1107

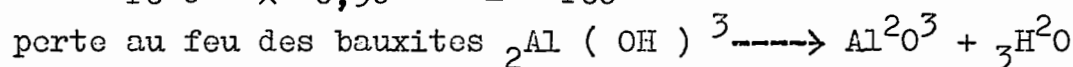
A-19

ANALYSES GENERALES
Rapports

$$\begin{array}{rclcl}
 \% \text{ SiO}_2 & \times & 0,0166 & = & \text{molécules SiO}_2 \\
 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 & \times & 0,0098 & = & " \text{ Al}_2\text{O}_3 \\
 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 & \times & 0,0063 & = & " \text{ Fe}_2\text{O}_3
 \end{array}$$

$$\text{Rapport moléculaire } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\text{SiO}_2 \%}{\text{Al}_2\text{O}_3 \%} \times 1,7$$

$$\begin{array}{rclcl}
 \text{Fe} & \times & 1,429 & = & \text{Fe}_2\text{O}_3 \\
 \text{Fe}_2\text{O}_3 & \times & 0,7 & = & \text{Fe} \\
 \text{FeO} & \times & 1,11 & = & \text{Fe}_2\text{O}_3 \\
 \text{Fe} & \times & 1,28 & = & \text{FeO} \\
 \text{Fe}_2\text{O}_3 & \times & 0,90 & = & \text{FeO}
 \end{array}$$



$$\text{Perte au feu} = \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 53 \% \text{ d'Al}_2\text{O}_3$$

$$\begin{array}{rclcl}
 \text{CaO} & \times & 1,786 & = & \text{Co}^3\text{Ca} \\
 \text{Ca} & \times & 1,40 & = & \text{CaO} \\
 \text{Mg} & \times & 1,66 & = & \text{MgO} \\
 \text{Na} & \times & 1,35 & = & \text{Na}_2\text{O} \\
 \text{K} & \times & 1,21 & = & \text{K}_2\text{O} \\
 \text{P} & \times & 2,29 & = & \text{P}_2\text{O}_5 \\
 \text{S} & \times & 3,00 & = & \text{So}^4
 \end{array}$$

$$\text{Ilménites} \quad \text{rapport } \frac{\text{TiO}_2}{\text{FeO}} = 1,11$$



## CHAPITRE III

### SILICE

- Par attaque triacide

- détermination - du Résidu quartzeux
- de la Silice Combinée

- Par fusion alcaline

détermination de la Silice totale

- Séparation du quartz des divers silicates

par attaque phosphorique

Voir également :

- $\text{SiO}_2$  totale et dissoute dans les eaux par colorimétrie au Technicon ( Tome IV - 1ere partie - Chapitre 9 )
- Résidu sableux et silice dans les végétaux  
( Tome IV - 2e partie - Chapitre III )

GENERALITES	ANALYSES GENERALES
	SiO <sup>2</sup> Résidu quartzeux - Silice combinée

On applique dans ce cas la méthode d'attaque aux 3 acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, classique pour l'analyse des Bauxites.

L'échantillon doit être broyé suffisamment pour permettre une bonne attaque des oxydes de fer, et pour cela, il est nécessaire d'attendre 100 /<sup>u</sup>, mais il faut éviter tout surbroyage car au delà des 60/<sup>u</sup> une partie de plus en plus appréciable du quartz est solubilisée.

On opère donc pour ce genre d'analyse un broyage très surveillé, à la main, en tamisant fréquemment l'échantillon et reprenant le refus, de façon à éviter tout surbroyage : c'est une opération longue et fastidieuse mais nécessaire.

Pendant toute la période où la solution de soude caustique est en jeu, l'on proscrit tout matériel en verre : entonnoirs, éprouvette, agitateurs etc... sont en plastique et la solution reçue dans une capsule de porcelaine; la solution de soude est confectionnée dans un bocher de plastique et conservée dans un flacon de même matière. Nous avons constaté couramment une dissolution de silice provenant du matériel<sup>et</sup> pouvant atteindre 15 mg par échantillon, si ces diverses précautions ne sont pas prises.

Un des risques de ces analyses, lorsqu'elles sont effectuées en grande série, est le lavage insuffisant des résidus quartzeux et silice.

Pour contrôler la bonne marche de ces opérations, les résidus sont placés, après pesée, dans de petits flacons et remis au Chef de Laboratoire qui d'un rapide examen sous loupe binoculaire, vérifie l'absence de surcharge de sels de sodium et la qualité de l'attaque.

## I REPETABILITE

7 analyses effectuées à des intervalles de plusieurs mois, en 2 ans ( et par des opérateurs parfois différents ) ont donné :

Résidu quartzeux = moyenne = 82,8 % écart type = 1,58

SiO<sup>2</sup> combinée = " = 6,5 % " " = 1,7

## II RENDEMENT

Un opérateur effectue chaque semaine la mise en route de 2 séries comportant 10 échantillons chacune, sur lesquelles il effectue :

- Résidu quartzeux et  $\text{SiO}_2$  Combinée
- Fer total
- Perte au feu

En utilisant le même gros matériel

- bain marie
- poste de titrage de fer
- four à moufle

- générateurs d'eau chaude individuels (lavages)

2 opérateurs peuvent traiter 4 séries par semaine soit 40 échantillons (un 3<sup>e</sup> opérateur traitant simultanément, avec le même gros matériel, une série de 10 échantillons par fusions alcalines)

Voir le planning de ces opérations sur le tableau ci-après.

## III

### PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour TRAITER 1000 ECHANTILLONS à cette cadence

<u>Matériel</u>	200	bechers de 50 cc forme basse
	20	portoirs métalliques pour ces bechers (séries de 10)
	50	bechers de 250 cc forme basse
	3	éprouvettes de 20 cc
	3	" de 25 cc
	1	" de 500 cc
	1	" de 250 cc
	50	verres de montre $\varnothing$ 80 mm
	20	entonnoirs polyéthylène $\varnothing$ 70 mm
	20	agitateurs recouverts de plastique
	25	fioles jaugées de 250 cc
	25	capsules de porcelaine de 750 cc ( $\varnothing$ 160 mm)
	50	creusets de porcelaine forme haute $\varnothing$ 35 mm
	200	flacons plastiques de 250 cc
	20	portoirs en bois pour ces flacons
	200	pilluliers de 50 cc
	20	portoirs de bois pour ces pilluliers

<u>Produits</u>	25 l	d'acide sulfurique
	37 l	acide nitrique
	155 l	acide chlorhydrique
	5 kg	soude caustique
	1100	filtres sans cendres durcis $\varnothing$ 125 mm
	1100	" " " filtration lente $\varnothing$ 125 mm

	Attaques		Triacides		Fusions alcalines
	1 <sup>e</sup> operateur		2 <sup>e</sup> Operateur		1 operateur
	Serie A	Serie B	Serie C	Serie D	1 serie
Lundi	Filtration residu Separation $SiO_2$ /quartz	2 <sup>e</sup> attaque	Calcination $SiO_2$ 1 <sup>e</sup> attaque Perte au feu dosage Fe serie precedente	Prelevement-Etude Calcination $SiO_2$ dosage Fe serie precedente	Calcination $SiO_2$ dosage $Al_2O_3$ (3 series triacides)
Mardi	Insolubilisation $SiO_2$ Calcination residu	Filtration residu Separation $SiO_2$ /quartz	pesée $SiO_2$ 2 <sup>e</sup> attaque pesée perte au feu	1 <sup>e</sup> attaque Perte au feu pesée $SiO_2$	dosage $Al_2O_3$ (1 serie triacides 1 serie fusions alcalines) Prelevement-Etude Evap <sup>on</sup> $SiO_2$ / HF (reprise du residu)
Mercredi	Filtration $SiO_2$ pesée residu	Insolubilisation $SiO_2$ Calcination residu Perte au feu	Filtration residu Separation $SiO_2$ /quartz	2 <sup>e</sup> attaque pesée perte au feu	Fusions
Jeudi	Calcination $SiO_2$ Prelevement-Etude	Filtration $SiO_2$ pesée residu pesée perte au feu Prelevement-Etude	Calcination residu Insolubilisation $SiO_2$	Filtration residu Separation $SiO_2$ /quartz	Dosage Fe Insolubilisation $SiO_2$ perte au feu Attaque pour Na-K
Vendredi	pesée $SiO_2$ Perte au feu dosage Fe 1 <sup>e</sup> attaque	Calcination $SiO_2$ dosage Fe	pesée residu Filtration $SiO_2$ Prelevement-Etude	Insolubilisation $SiO_2$ Calcination residu	Insolubilisation $SiO_2$ pesée perte au feu reprise et sol <sup>on</sup> pour Na K
Samedi	pesée perte au feu 112 h 2 <sup>e</sup> attaque	pesée $SiO_2$ 1 <sup>e</sup> attaque		Filtration $SiO_2$ pesée residu	Filtration $SiO_2$

Méthode d'analyse	Sols
	Analyse Générale
	SiO <sup>2</sup> libre et combinée par attaque triacide

Prelever, avec les précautions habituelles, 10 g environ d'échantillon broyé à 100  $\mu$  et les placer dans une étuve réglée à 105° - sécher 24 heures -

Sortir les échantillons de l'étuve, les placer dans un dessiccateur, bien fermer, laisser refroidir  $\frac{1}{2}$  heure avant de peser.

#### I Attaque triacide

- peser 1 g dans un becher de 250 cc
- préparer la quantité nécessaire de mélange sulfo-nitrique, soit pour une série de 10 attaques:  
120 cc d'acide sulfurique concentré  
180 cc d'acide nitrique concentré
- aligner les bechers sous la hotte, devant le bain-sable - prendre une éprouvette de 20 cc portant une marque au volume 9 cc
- verser dans chaque becher 9 cc de mélange sulfo-nitrique en le faisant couler le long des parois et en agitant le becher de façon à éviter la formation de grumeaux.
- quand le mélange acide a été versé dans tous les bechers, recommencer une 2<sup>o</sup> fois de la même façon, puis une 3<sup>o</sup>
- couvrir alors les d'un verre de montre et les placer sur le bain-sable tiède
- après 5 minutes, soulever le verre de montre et introduire dans chaque becher 9 cc d'acide chlorhydrique concentré - replacer le verre de montre aussitôt, agiter le becher.
- quand l'effervescence, due à l'introduction de l'acide chlorhydrique, a cessé, une 2<sup>o</sup> fois, de la même façon, 9 cc d'acide chlorhydrique - puis une 3<sup>o</sup> fois 9 cc, toujours de la même façon
- chauffer au bain-sable jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses (rouge orange). Enlever les verres de montre après les avoir rincé d'un jet de pissette ainsi que les parois du becher
- augmenter progressivement le chauffage jusqu'à apparition des vapeurs blanches.
- passer alors les bechers sur une plaque et chauffer à fond jusqu'à être complètement à sec



- descendre les bechers de sur la plaque, laisser bien refroidir.
- ajouter alors 25 cc d'acide chlorhydrique en versant le long des parois du becher - couvrir d'un verre de montre et chauffer doucement sur bain-sable jusqu'à desagrégation du residu d'attaque.
- préparer 300 cc de mélange sulfonitrique :
  - 120 cc acide sulfurique concentré
  - 180 cc acide nitrique concentré
- quand le residu d'attaque a été bien desagrégé par l'acide chlorhydrique, descendre les bechers du bain-sable, soulever le verre de montre et ajouter lente-ment 9 cc de mélange sulfo-nitrique couvrir aussitôt du verre de montre. Quand la réaction est calmée ajouter de la même façon une 2<sup>o</sup> fois 9 cc de sulfo-nitrique, puis une 3<sup>o</sup> fois 9 cc
- comme pour la 1<sup>o</sup> attaque chauffer lentement sur le bain-sable jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses - enlever les verres de montre après les avoir rincés, chauffer progressivement jusqu'à apparition des fumées blanches - passer alors sur la plaque et chauffer fortement jusqu'à être complètement à sec
- reprendre alors par 5 cc d'acide chlorhydrique concentré, chauffer un court instant sur le bain-sable pour bien desagrégier le residu, ajouter alors 50 cc d'eau distillée, couvrir d'un verre de montre et chauffer sur bain-sable, sans faire bouillir, jusqu'à dissolution complète des sels solubles. La solution doit être alors claire et après agitation le residu se depose rapidement en laissant la solution surnageante bien limpide - poursuivre la solution tant que ce resultat n'est pas obtenu.

## II Séparation de la solution

- preparer des entonnoirs de  $\varnothing$  70 mm garnis de filtres sans cendres, "Gris " ( durcis ) de  $\varnothing$  125 mm.
- placer sous les entonnoirs des fioles jaugées de 250 cc marquées aux n<sup>os</sup> des échantillons
- filtrer avec les précautions habituelles, et en lavant abondamment avec une solution bouillante d'acide chlorhydrique à 10 %.
- laver 5 fois dans le becher, decanter et filtrer
- passer le residu sur filtre, et laver encore 3 fois sur filtre.
- retirer alors les fioles jaugées, laisser bien refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée.

## III Séparation de la silice combinée et du residu quartzeux

- dès la fin de la filtration et du lavage, enlever les fioles jaugées et les remplacer par des capsules de porcelaine de 500 cc, operer rapidement pour que le filtre n'ait pas le temps de sécher.
- laver 10 fois le filtre avec une solution très chaude de soude à 2 % en remplissant chaque fois

l'entonnoir jusqu'à 5 mm du bord et en le laissant s'écouler complètement avant le lavage suivant.

- laver ensuite 5 fois avec l'acide chlorhydrique à 10% bouillant, puis 3 fois à l'eau permutée.  
Le résidu quartzeux, restant sur filtre, est placé avec le papier dans un creuset de quartz taré et séché à l'étuve jusqu'au lendemain où il sera calciné à 1000°.

#### IV Insolubilisation et filtration de la silice combinée

La solution sodique est additionnée de quelques gouttes de phénol phtalcine; neutraliser en ajoutant goutte à goutte et en agitant constamment, de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à disparition de la couleur rose.

- ajouter alors 10 cc d'acide chlorhydrique concentré et évaporer à sec au bain marie; chauffer jusqu'à disparition de toute odeur d'HCl.
- reprendre alors par 10 cc d'acide chlorhydrique, bien malaxer le résidu avec agitateur pour tout imprégner d'acide et aller à sec une 2e fois jusqu'à ne plus percevoir d'odeur d'acide chlorhydrique.
- reprendre par 50 cc d'acide chlorhydrique à 5%; chauffer au bain marie en agitant de temps à autre pour redissoudre les chlorures.

Quand tous les cristaux ont disparu, filtrer sur papier "bleu" en lavant avec de l'acide chlorhydrique à 5% bouillant.

- laver par décantation 5 fois dans la capsule puis 5 fois sur filtre.
- avec un petit morceau de papier filtre, bien frotter l'intérieur de la capsule et l'agitateur pour en détacher les dernières traces de silice gélatineuse qui pourraient adhérer.
- placer le filtre dans un creuset taré, sécher une nuit à l'étuve, calciner en suite à 1000°.
- laisser refroidir  $\frac{1}{2}$  heure en dessiccateur et peser rapidement.

#### Prélèvements pour dosages de Ca, Mg, Mn par absorption atomique

Prélever 25 cc de solution d'analyse en fiole jaugée de 50 cc, ajouter 10 cc de solution à 100 g/l de Lanthane, compléter avec eau permutée 1% chlorhydrique. Passer en pilluliers de 50 cc et stocker.

[illegible]

# Analyses Triacides

Examen microscopique des  
- résidus quartzeux  
- silices insolubilisées

Serie: \_\_\_\_\_

N° Labo -	n° d'ordre -	Résidu Quartzeux	SiO <sub>2</sub>	observations

de 0 : dans trace de sels de Na  
à XXXX : très forte proportion de sels de Na

A-76

GENERALITES	ANALYSES GENERALES
	SiO <sup>2</sup> totale par fusion alcaline

La mise en solution par fusion alcaline permet de solubiliser à peu près tous les corps. Toutefois, certaines précautions sont à prendre : bien lire les notes préalables en tête du mode opératoire.

Certains échantillons exigent des conditions particulières de fusion, voir aux "Cas particuliers" en fin de méthode.

L'insolubilisation de la silice est spécialement délicate et son lavage difficile. Il est indispensable d'apporter un soin tout particulier à ces 2 opérations.

### I REPETABILITE

Sur un échantillon de teneur environ 50 % en SiO<sup>2</sup>, l'écart type pour 2 opérateurs différents a été de  $\pm 0,5$  %.

### II RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer le traitement de 10 échantillons par semaine :

- fusion et dosage de la Silice
- détermination de la perte au feu
- dosage du fer total
- attaques de Berzelius pour le dosage des alcalins

### III AUTRES METHODES

Nous avons essayé des méthodes d'insolubilisation légèrement différentes :

#### Méthode à la gélatine

addition de 10 cc d'une solution à 2,5 % de gélatine à la liqueur d'analyse. dans ce cas, une seule insolubilisation est nécessaire.

Cela est plus rapide, mais le dosage des éléments dans la solution est gêné par la présence de gélatine. Cette méthode peut être utilisée comme moyen de contrôle rapide de la silice.

#### Insolubilisation perchlorique

permet de n'effectuer qu'une seule solubilisation mais la présence de perchlorate est source de projections et de pertes fréquentes.

IV PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour TRAITER 1000 ECHANTILLONS à  
cette CADENCE

Matériel 10 creusets de platine forme haute  $\varnothing$  35 mm avec couvercles  
12 capsules de porcelaine de 750 cc ( $\varnothing$  165 mm)  
12 verres de montre  $\varnothing$  175 mm  
10 entonnoirs verre tige courte  $\varnothing$  70 mm  
2 éprouvettes graduées de 20 cc  
12 ballons jaugés de 500 cc  
80 flacons plastique de 500 cc  
8 portoirs de bois pour ces flacons  
80 pilluliers plastique de 50 cc  
8 portoirs de bois pour ces pilluliers.

METHODE D'ANALYSE	ANALYSES GENERALES
	SiO <sup>2</sup> TOTALE par fusion alcaline

- L'échantillon broyé à 0,1 mm est séché 24 heures à 105°
- Trois cas peuvent se présenter :

- A. - l'échantillon est un sol fortement organique
- B. - l'échantillon est un minéral
- C. - l'échantillon est une roche ou un sol faiblement organique.

#### A. - Sol fortement organique

Peser 1 g dans un creuset de platine taré (utiliser une feuille d'analyse pour perte au feu).

Calciner au four à moufle en augmentant progressivement la température jusqu'à 1.000° et en y maintenant 1 heure.

Laisser refroidir, peser. L'échantillon calciné est ensuite mélangé avec les carbonates alcalins et suit la marche générale indiquée au paragraphe I

#### B. - Minéral

S'assurer qu'il ne contient ni Pb, ni Sn, dans ces cas la fusion en creuset de platine est à proscrire (attaque du creuset par formation d'alliages).

#### C. - Roche ou sol faiblement organique

Appliquer la méthode générale ci-dessous.

### METHODE GENERALE

#### I. - Préparation du mélange échantillon-fondant

- Peser dans un creuset de platine, 1 g d'échantillon séché à 105°
- sur une feuille de plastique bien propre, peser 2,500 g de carbonate de sodium anhydre et 2,500 g de carbonate de potassium anhydre.
- passer sur ces carbonates l'échantillon contenu dans le creuset de platine.
- mélanger très soigneusement et rapidement
- placer le tout dans le creuset de platine.
- nettoyer la feuille de plastique et la spatule avec environ 0,5 g de carbonate de sodium et l'ajouter dans le creuset que l'on couvre de son couvercle.

## II. - Fusion

- le creuset couvert est placé sur un bec de gaz et chauffé progressivement jusqu'à obtenir la fusion du mélange. Attention : ne pas chauffer trop fort au début la réaction serait trop vive et l'on risquerait des pertes par projection ou débordement. Quand la fusion tranquille est obtenue (le contenu du creuset est bien liquide et ne contient plus de grains pâteux) augmenter le chauffage au maximum et y maintenir 1 heure. Retirer le creuset de la flamme et lui imprimer un mouvement de rotation, pendant la solidification, de façon que le produit se répande sur toute la surface intérieure.

## III. - Reprise

Le creuset et son couvercle sont placés dans une capsule de porcelaine de 500 cc, recouverte d'un verre de montre. Verser par le bec de la capsule 50 cc d'eau, puis 20 cc d'acide chlorhydrique.

Laisser attaquer à froid jusqu'à cessation de l'effervescence.

Retirer alors le verre de montre après l'avoir rincé d'un jet de pissette.

Soulever le couvercle à l'aide d'un agitateur, bien le rincer, frotter sa surface avec l'extrémité de l'agitateur garnie d'un bout de caoutchouc.

Faire de même avec le creuset. Prendre garde à ne laisser aucune particule solide accrochée au creuset ou à son couvercle.

Vérifier que toute la masse fondue a bien été attaquée, si nécessaire écraser les morceaux compacts avec le bout de l'agitateur et remettre le verre de montre tant que l'attaque n'est pas terminée.

Lorsque la masse fondue a été entièrement attaquée, retirer l'agitateur après l'avoir rincé et chauffer la capsule sur un bain marie à ébullition.

Dans le cas où l'on a beaucoup de Mn (visible à la coloration verte de la fusion), ajouter alors 1 cc d'alcool éthylique pour le réduire.

Maintenir sur le bain marie jusqu'à ce que l'évaporation soit complète, le résidu bien sec et qu'il n'y ait aucune odeur d'acide chlorhydrique.

Reprendre par 15 cc d'acide chlorhydrique, gratter le résidu avec un agitateur de façon à ce que tout soit bien repris et aller à sec jusqu'à ne plus déceler l'odeur piquante de l'acide chlorhydrique.

## IV. - Filtration - Lavage

- Préparer un entonnoir garni d'un filtre sans cendres, plissé, bande bleue, placer sous l'entonnoir un ballon jaugé de 500 cc marqué du n° de l'échantillon.



- Dans la capsule de porcelaine où se trouve le résidu d'évaporation, ajouter 50 cc d'acide chlorhydrique au 1/2. Chauffer un petit moment pour tout bien redissoudre, puis filtrer aussitôt en décantant la solution claire sur le papier filtre.
- Laver la silice gélatineuse restée dans la capsule en l'agitant avec 50 cc d'eau chaude contenant 5 % en volume d'acide chlorhydrique. Décanter l'eau de lavage sur le filtre.
- Répéter 4 fois encore ce lavage, puis faire tout passer sur filtre. Bien laver la capsule et l'agitateur, les essuyer soigneusement avec un petit morceau de papier filtre qui est ensuite mis sur l'entonnoir avec la silice.

#### V. - Calcination

Le papier filtre contenant la silice est placé dans un creuset de platine (sans couvercle) taré. On sèche une nuit à l'étuve. Le creuset est ensuite placé sur l'entrée d'un four à moufle et chauffé à 500° environ jusqu'à ce que le papier soit brûlé.

A ce moment placer le creuset à l'intérieur du four augmenter la température jusqu'à 1000° et y maintenir 1h.

Refroidir en dessiccateur et peser aussitôt .

#### VI. - Evaporation et F

- Mouiller la silice avec quelques gouttes d'eau
- Ajouter 5 gouttes d'acide sulfurique au 1/2
- Verser ensuite 15 cc d'acide fluorhydrique (prendre garde à ne pas en verser sur les doigts, les brûlures de cet acide sont très douloureuses) ne pas mesurer l'acide fluorhydrique avec une éprouvette en verre. Prendre une éprouvette en plastique.
- Chauffer doucement le creuset au bain de sable (attention à ne pas tomber de sable dans les creusets !)
- Quand tout le liquide est évaporé chauffer sur plaque pour chasser les vapeurs sulfuriques puis calciner au rouge blanc sur bec de gaz.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur, puis peser le creuset.
- Si le résidu est supérieur à 5 mg ajouter dans le creuset un tout petit morceau de pyrosulfate de sodium (environ 1/4 de g) et chauffer sur bec de gaz pour fondre ce léger résidu de l'évaporation fluorhydrique. Laisser refroidir, placer le creuset dans un bécber de 250 cc couvert d'un verre de montre, introduire 50 cc d'acide chlorhydrique à 10 % . Chauffer au bain de sable pour tout dissoudre. Retirer le creuset au bécber, le rincer passer la solution du bécber dans le ballon jaugé de 500 cc où l'on avait filtré la silice. Compléter le volume au trait de jauge, bien agiter.

Cette solution servira au dosage des divers éléments  $Al_2O_3$ , CaO, MgO,  $TiO_2$ , MnO,  $P_2O_5$ , etc...

## Cas particuliers

### A. L'échantillon n'arrive pas à fondre

Certaines roches très alumineuses ne sont pas désagrégées par la fusion alcaline telle qu'elle est décrite ci-dessus.

Dans ce cas il est nécessaire d'opérer une fusion carbonates-borax qui permet une bonne désagrégation.

On se débarrasse ensuite du bore en ajoutant à la reprise de la masse fondue, de l'alcool méthylique qui donne un ester méthylborique volatil.

L'analyse peut ensuite se poursuivre selon la méthode générale.

### Préparation du borax

Fondre doucement, en capsule de platine une petite quantité de borax ( $B_4O_7Na_2$ ,  $10 H_2O$ ), ajouter petit à petit du borax. Renverser sur une plaque de nickel et broyer au mortier de porcelaine.

### Mode opératoire

- Mélanger à l'échantillon 3 parties du mélange carbonate de sodium - carbonate de potassium et 2 parties de borax.
- Fondre au creuset de platine avec les précautions habituelles. Terminer en chauffant très fort (bec soufflé) pendant 10 minutes.
- Reprendre en capsule de porcelaine par l'acide chlorhydrique de la façon habituelle. Après avoir enlevé le creuset de platine mettre à évaporer sur le bain de sable, rajouter 20 cc d'acide chlorhydrique, puis 30 cc d'alcool méthylique (ajouté en deux fois). S'assurer qu'il ne reste plus de bore, pour cela ajouter 10 cc d'alcool méthylique et enflammer les vapeurs. La flamme ne doit pas avoir de coloration verte.
- Poursuivre l'insolubilisation de la silice et le restant de l'analyse comme décrit au chapitre III (2° évaporation)

### B. L'échantillon contient du fluor

Après la fusion, au moment de la reprise chapitre I reprendre avec de l'eau seule puis ajouter 0,5 g d'acide borique qui complexe le fluor et évite une perte de silice par volatilisation. Ajouter ensuite l'acide

Chlorhydrique, concentrer, puis chasser l'excès d'acide borique en ajoutant de l'alcool méthylique comme indiqué ci-dessus dans le cas où "l'échantillon n'arrive pas à fondre".

C. L'échantillon contient plus de 2% de Titane

Le titane a de très grandes chances de s'hydrolyser et précipiter en partie avec la silice lors de l'évaporation chlorhydrique.

Dans ce cas, opérer l'insolubilisation en remplaçant l'acide chlorhydrique par la même quantité d'acide sulfurique.

Prélèvements pour dosages de Ca, Mg, Mn par absorption atomique

Prélever 25 cc de solution d'analyse en fiole jaugée de 50 cc, ajouter 10 cc de solution à 100 g/l de Lanthane. Compléter au volume avec eau permutée 1% chlorhydrique. Bien agiter, passer en pilluliers de 50 cc et stocker.



GENERALITES	ANALYSES GENERALES
	$\text{SiO}_2$ détermination du quartz en présence de silicate méthode Talvitre

## PRINCIPE

La détermination du quartz en présence de Silicates est particulièrement délicate et les chiffres obtenus varient avec les méthodes. Nous avons utilisé plusieurs fois la méthode suivante qui donne de bons résultats.

- l'acide phosphorique forme des complexes solubles, à la fois avec l'acide silicique et les oxydes métalliques.
- on chauffe à ébullition en présence d'acide phosphorique à 85 %, à  $t = 220^\circ - 250^\circ\text{C}$ , par perte d'eau, l'acide orthophosphorique se transforme en acide pyrophosphorique et dissout le silicate.
- la solution claire obtenue est diluée avec de l'eau, une filtration sépare le quartz.
- un contrôle du temps de chauffage est nécessaire afin d'éviter la précipitation de la silice dissoute, ceci dû à une trop forte déshydratation de l'acide phosphorique.
- on utilise pour l'attaque une fiole conique de 250 cc recouverte d'un entonnoir afin d'éviter une trop rapide déshydratation et des projections ; la tige de l'entonnoir doit être coudée de façon telle qu'elle soit en contact, par son extrémité, avec la paroi du vase.

### Minéraux se dissolvant complètement en 1 min.

Actinote	Halloysite	Serpentine
Almandin	Hornblende	Spessartine
Amphibole	Idocrase	Sphène
Chrysolite	Kaolinite	Wollastonite
	Labrador	Zoisite
Diopside	Montmorillonite	
Epidote	Muscovite	
Grossulaire	Prochlorite	

Minéraux incomplètement dissous en 12 min.

	% dissolu- tion 12m.	Temps né- cessaire		% dissolu- tion 12 m.	Temps né- cessaire
Antophyllite	97 %	14 min.	Andalousite	53 %	18 min.
Oligoclase	95	14	Pyrophyllite	38	20
Enstatite	92	14	Sillimanite	28	20
Trémolite	85	14	Kyanite	20	20
Talc	74	14	Tourmaline	14	20
Albite	70	16	Beryl	3	20
			Topaze	3	20

% de quartz dissous en fonction du temps

12 minutes	1,0 %
14 "	1,4 %
16 "	3,3 %
18 "	4,2 %

!	MODE OPERATOIRE	!	ANALYSES GENERALES	!
			SiO <sup>2</sup>	
			détermination du quartz en présence de silicates méthode Talvitre	

### MODE OPERATOIRE

On opère sur un échantillon broyé à 0,075 mm

- peser 0,5 g de roche et introduire dans la fiole d'attaque avec 25cc d'acide orthophosphorique à 85%; couvrir de l'entonnoir à tige coudée.
- placer sur une plaque chauffante préalablement amenée à 220°.
- dès l'ébullition, agiter la fiole durant 3 secondes toutes les minutes (pour éviter les surchauffes et permettre une attaque régulière)
- après 12 minutes, retirer la fiole, agiter vivement durant 1 min.  
( pour dissoudre la silice gélatineuse qui aurait pu se déposer sur les parois) puis la poser sur une surface froide et retirer aussitôt ( avec précautions ) l'entonnoir.
- Laisser refroidir, laver rapidement les parois du récipient avec 125 cc d'eau chaude (60-70°) agiter vigoureusement pour avoir un mélange homogène
- introduire, en versant le long des parois, 10 cc d'acide fluoborique (dissout la silice gélatineuse sans toucher au quartz); bien agiter pour mélanger, rincer les parois avec 25 cc d'eau, et attendre 1 h.
- filtrer sur papier avec pulpe
- laver à l'eau froide, puis avec HCl 1/9 chaud, puis 2 autres lavages à l'eau
- calciner le filtre et peser, faire une évaporation HF pour vérifier pureté du quartz séparé.

N .B. Il a été constaté :

12 min. d'attaque sont insuffisantes pour 100 mg de quartz, il faut 20 min.

En 20 min. sur 400 mg de Kaolinite, on a laissé inattaqué 4% de SiO<sup>2</sup>

### Fabrication de l'acide fluoborique

453,6 g d'FH à 48% + 250 g acide borique dissous dans 450 cc d'eau.

## CHAPITRE IV

### ALUMINE

Cet élément est généralement dosé par différence (ce qui diminue la précision ).

Nous décrivons les techniques couramment employées :

- Complexométrie du groupe Fe + Al + Ti et dosage par retour de l'excès d'EDTA

Ce dosage, jusqu'à présent effectué, en utilisant comme indicateur de fin de réaction la coloration rouge du dithizonate de zinc, est actuellement opéré par amperométrie sous tension imposée.

- La méthode par décomplexion permet le dosage direct du complexon fixé sur l'alumine mais cette technique est assez délicate.
- La méthode par précipitation au benzoate de l'alumine et du titane est très pratique en présence de grosses quantités de fer.
- Enfin la présence de grosses quantités de phosphore interdit le recours à la complexométrie et la vieille et classique méthode de précipitation des phosphates est la seule utilisable malgré ses nombreux inconvénients.

Pour de faibles teneurs, la colorimétrie à l'ériochrome cyanine est très fiable. Voir à ce sujet la méthode décrite pour les analyses d'eaux (Tome IV, 1ère partie, Chapitre 12).



GENERALITES	ANALYSES GENERALES
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ par Complexométrie

### PRINCIPE

On complexe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $\text{TiO}_2$  par une quantité presque suffisante d'EDTA ( sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétra acétique), à pH 4,5 et à ébullition.

L'excès d'EDTA est ensuite titré par une solution de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  en utilisant la dithizone comme indicateur de fin de réaction (apparition de la coloration rouge du dithizonate de zinc) -

Ca et Mg ne gênent pas.

Mn et Cr gênent s'ils sont supérieurs à 1 %

PRECISION 0,1 %

REPETABILITE Ecart type 0,30 sur une valeur de 5% à 10 %

RENDEMENT Un préparateur 10 déterminations par jour

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

#### Produits

- 2 l. acide acétique
- 2 kg 600 acétate d'ammonium
- 110 l. alcool à 95°
- 2 flacons de Dithizone (de 1 g)
- 300 g EDTA
- 50 g de zinc
- 1 l. acide chlorhydrique
- 5 rouleaux papier indicateur pH 0,5 à 5,0

#### Matériel

- 25 erlenmeyers de 500 cc à col large
- 1 pipette de 10 cc
- 1 " " 20 cc
- 1 " " 25 cc
- 1 pissette plastique de 250 cc
- 25 verres de montre Ø 55 mm
- 250 g billes de verre Ø 4 mm

Préparation des solutions	SOLS
	$Al^{2+}_3$ par complexométrie

- Complexon N/20

- Chlorure de zinc N/20

= Voir solutions titrées -

- Tampon acétique pour alumine

300 cc acide acétique

385 g acétate d'ammonium

Eau = quantité suffisante pour volume à 5 litres.

- Solution alcoolique de Dithizone

5 mg environ de Dithizone dans un ballon de 50 cc.

Remplir avec alcool à 95° -Boucher- Bien agiter -

Cette solution doit être conservée au réfrigérateur.

Elle doit être verte, lorsqu'elle change de teinte la jeter.

F-183

! MODE OPERATOIRE !	! ANALYSES GENERALES !
!	!
!	! $Al_2O_3$ !
!	! Complexométrie !

- Préparer un erlen à col large de 500 cc marqué d'un trait de repère au volume 200 cc
- Prélever une partie aliquote de la solution d'attaque correspondant à 40 mg d'échantillon (20 cc pour les fusions alcalines, 10 cc pour les attaques triacides )
- ajouter 25 cc de solution N/20 de complexon exactement mesurés (à la pipette ) - bien agiter.
- ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque dilué à 50 % jusqu'à obtenir un pH 4,5 (ce que l'on vérifie par des touches au papier indicateur)
- ajouter alors 30 cc de "Tampon acétique pour Alumine "
- diluer avec de l'eau permutée pour avoir un volume de 200 cc environ (trait de repère )
- porter à ébullition (noter l'heure de début) et maintenir à douce ébullition durant 15 mn - (de temps à autre ajouter un peu d'eau pour compenser l'évaporation) -
- laisser bien refroidir, ajouter 100 cc d'alcool à 95° réajuster si nécessaire le pH à 4,5 à l'aide du " Tampon acétique pour Alumine "
- ajouter environ 1 cc de solution alcoolique de dithizone (conservée au frigo)
- titrer avec une solution N/20 de chlorure de zinc jusqu'à virage du vert au rose-rouge

N.B avec chaque série effectuer un titrage du Complexon, dans les mêmes conditions.

(complexométrie)

Série =

4.

Verifie  
(Visu)

Relève  
d'activité

nombre  
d'echos =

6215413

### Observations

cc CP2Zn

6103-27 ←

Titrage du complexon =

**4-62.**

DOSAGE AMPEROMETRIQUE	ANALYSES GENERALES
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	
par Complexométrie	

La méthode décrite dans les pages précédentes peut faire l'objet d'un dosage ampérométrique à tension imposée (courant de polarisation) plus précis et indépendant de tout facteur personnel.

Après avoir complexé le groupe Fe, AL, Ti comme il a été exposé, l'excès d'EDTA est dosé par retour au potentiographe, l'appareil trace la courbe de titrage qui montre un point de fin de réaction extrêmement net et précis. L'appareil permet, en décalant les origines, de grouper, sur une seule feuille de 28 x 38 cm, les dosages d'une série de 10 échantillons ainsi que la courbe de titrage étalon.

#### MODE OPERATOIRE

Complexion comme il est indiqué au mode opératoire "Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> par complexométrie" sur une prise d'essai de 10 à 20 cc selon la teneur présumée, par 15 cc d'EDTA N/20.

Titrage après complexion, on n'ajoute ni alcool ni dithizone et la solution est placée sur le banc de titrage du potentiographe.

- Electrode double d'argent amalgamé ( Metrohm EA 262 )
- Tension de polarisation 0,3 V
- Gamme d'intensité 5 /<sup>u</sup> A
- Echelle 0 - 5      - Gamme 50 mV
- Fonction E - pol.
- Vitesse de roulement 8
- Burette utilisée 20 cc

On commence le titrage du "blanc" (titre de la solution) en plaçant, grâce au potentiomètre de 0, le stylo sur la ligne 0<sup>cc</sup>, au centre de la feuille.

Pour les dosages suivants, on déplace, grace au/bouton, même l'origine de chaque tracé à des points distants de 2,5 cm les uns des autres. Ceci permet de grouper toute une série de dosages ( 10 généralement ) sur une seule feuille.

#### Amalgamation des électrodes

Les électrodes soit neuves, soit depuis un certain temps en service, ont besoin d'être amalgamées. Pour cela, bien essuyer et les tremper durant ½ heure dans du mercure de pureté "pour analyse".

[illegible]

par "DECOMPLEXION"  
(Méthode BRGM)

### PRINCIPE

La méthode indiquée pour le dosage d' $Al_2O_3$  dans l'analyse des Sols nécessite le dosage séparé de Ti et Fe -

On peut titrer directement  $Al_2O_3$  sans avoir à faire les déterminations - Pour cela on opère la complexion des 3 éléments Al + Fe + Ti, on bloque ensuite Ti par l'acide acétique et le phosphate d'ammonium (pour éviter la formation de fluorure de titane) - on fixe alors, par une solution de chlorure de Zinc le complexon ainsi libéré ainsi que l'excès de ce réactif - on fait alors passer l'alumine sous forme de complexe avec du fluorure de Sodium et dose le complexon ainsi libéré par une solution titrée de chlorure de Zinc -

### REACTIFS

a) Solution tampon pH 5,6

Acétate d'ammonium	=	500 g
Acide acétique	=	20 cc
Eau distillée	=	1000 cc
Ajuster au pH-mètre si nécessaire		

b) Dithizone 0,025 % dans l'alcool

c)  $Cl_2Zn$  N/20 (Voir à "Solutions titrées")

d) Complexon N/20 (-----)

e) Papier indicateur pH 4,5 à 7,5

f) Acide tartrique 2 %

### MODE OPERATOIRE

- Solution peu acide (sulfurique, HCl) contenant de 10 à 60 mg  $Al_2O_3$
- + EDTA N/20 en excès.
- Neutraliser avec la Solution tampon jusqu'à pH 6 (touches au papier indicateur)
- Ajouter 20 cc de Solution tampon (excès)
- Bouillir 10 minutes
- Ajouter 20 cc d'acide tartrique
- Puis 5 cc de phosphate d'ammonium
- Bouillir à nouveau 10 minutes
- Refroidir rapidement
- Ajouter alcool (1/3 du Vol.) et dithizone
- Titrer par  $Cl_2Zn$  jusqu'à virage au rouge
- Ajouter 30 cc FNa
- Bouillir 10 minutes
- Refroidir
- Ajouter alcool et dithizone
- Titrer EDTA libéré par  $Cl_2Zn$
- 1 cc  $Cl_2Zn$  N/20  $\longrightarrow$  1,275 mg d' $Al_2O_3$

PRINCIPE

Le dosage de l'aluminium se fait généralement par différence entre le total des hydroxydes de Al, Fe, Ti, Mn et la somme des trois derniers - Quand la teneur en Fe est importante, il est préférable d'opérer le dosage de l'alumine seule - parmi les diverses méthodes, la précipitation au benzoate nous a toujours donné d'excellents résultats -

Toutefois le titane précipite également, il est donc nécessaire de le doser sur le précipité -

MODE OPERATOIRE

La solution d'attaque doit être faiblement acide - on ajoute 5 g de chlorure d'ammonium, 1 cc d'acide thioglycolique, 20 cc d'acétate d'ammonium à 10 %, 20 cc de Benzoate d'ammonium (à 10 % dans l'eau ) 1 à 2 cc de bleu de bromophenol - ne pas se préoccuper de l'apparition d'un précipité et porter à 80° -

Si un précipité subsiste à cette température ajouter quelques cc d'acide chlorhydrique 1/4 pour le redissoudre -

Neutraliser alors par l'ammoniaque (goutte à goutte) jusqu'à apparition d'un précipité - faire bouillir 5 minutes -

Ajouter alors de l'ammoniaque jusqu'à virage rouge - bleu - faire bouillir encore 5 minutes et laisser reposer à douce température (60 à 80°) pendant 1/2 heure - filtrer chaud, et laver avec une solution à 60 - 80° contenant 1 % de benzoate d'ammonium et 20 cc par litre d'acide acétique -

Redissoudre le précipité avec de l'acide chlorhydrique pur et opérer une 2e précipitation dans les mêmes conditions -

Calciner et peser  $\longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$

Après la pesée faire une fusion au bisulfate du précipité, reprendre par  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dilué et doser  $\text{TiO}_2$  par colorimétrie -



EN PRESENCE DE QUANTITES IMPORTANTES  
DE PHOSPHORE

PRINCIPE

En présence de quantités importantes de phosphore on ne peut pas utiliser la complexométrie ni la précipitation de l'hydroxyde car dans les deux cas l'ion phosphorique générerait -

Dans ce cas on doit précipiter l'alumine sous forme de phosphate qui est filtré, calciné et pesé -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  précipitent en même temps - on devra les doser séparément pour les déduire du précipité total -

MODE OPERATOIRE

La solution d'attaque débarrassée de la silice est neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à début de précipitation - on ajoute alors, 2 g d'acétate d'ammonium et 5 g de phosphate di-ammonique par 100 cc de solution - on ajoute ensuite 10 cc d'acide acétique à 50 %, amène le volume à 350 cc environ et porte à ébullition pendant une 1/2 heure -

Filtrer et laver à l'eau chaude contenant un peu de nitrate d'ammonium - Calciner - peser le total des phosphates d'Al, Fe et  $\text{TiO}_2$  -

Le précipité est passé en creuset de Pt et fondu avec du Pyrosulfate de Potassium -

Le creuset refroidi est repris par  $\text{SO}_4\text{H}^2$  à 10 % - La solution est amenée à volume connu -

- Sur une aliquote on dose Fe par iodométrie
- Sur une aliquote  $\text{TiO}_2$  est dosé par colorimétrie ou par oxydo-réduction comme décrit plus loin

Calculer ensuite =

- $\text{Fe} \times 2,6964 = \text{PO}^4\text{Fe}$
- Exprimer Ti en  $\text{TiO}_2$
- Faire la différence =

Poids du précipité de phosphates -  $(\text{PO}^4\text{Fe} + \text{TiO}_2) = \text{PO}^4\text{Al}$

$$- \text{PO}^4\text{Al} \times 0,4178 = \text{Al}_2\text{O}_3$$

## CHAPITRE V

### FER

Fer total par oxydimétrie

Fer total par iodométrie

Fer ferreux par attaque de Berzelius

Fer ferreux par méthode de Bilgrami

Voir également :

Fer carbonate ( 1ere partie, Chapitre II de ce volume  
" fer facilement soluble" )

Dosages simultanés Fe et Ti dans les Ilménites ( Chapitre VII  
de cette même partie de volume )

Fer dans les eaux ( colorimétrie à l'O phenantroline au  
technicon ) Tome IV, 1ere partie, chapitre 11. .

A la suite d'une mise en solution quelconque

- attaque chlorhydrique directe
- attaque triacide
- fusion alcaline etc...

nous dosons cet élément :

Par oxydinétrie : titrage au bichromate de potassium du  $\text{Fe}^{++}$  après réduction au chlorure stanneux en utilisant :

- soit la volumétrie classique avec comme indicateur de fin de réaction 1% diphénylaniline sulfonate de baryum
- soit par potentiométrie sous intensité imposée en relevant la courbe de titration au potentiographe

Par iodométrie : dans le cas des fusions alcalines, il passe parfois en solution des traces de platine (0,5 mg suffisent) qui ne permettent pas de saisir la fin de la réduction au  $\text{Cl}^2\text{Sn}$  ; dans ce cas on risque un trop grand excès de ce réactif qui gêne le dosage; d'autre part, pour une raison non déterminée, nous avons souvent constaté que cette présence de traces de platine gêne considérablement le dosage de  $\text{Fe}^{++}$  par  $\text{Cr}^{2+} \cdot \text{O}^{7-} \text{K}^2$  et le rend même, parfois, complètement impossible. L'iodométrie, quoique beaucoup plus délicate, permet d'obtenir un dosage exact.

Par colorinétrie à 1'0 phenantroline valable pour les très faibles teneurs  
Cette méthode est surtout utilisée pour le dosage dans les eaux (Tome IV, 1ere partie, chapitre 11) ainsi que pour le dosage du Fer libre ( 1ere partie, chapitre II du présent tome).

GENERALITES	S O L S
	Fe Total par Volumétrie au Bichromate de Potas- sium

## I - PRINCIPE

Par attaque chlorhydrique tout le fer est mis en solution à condition que le broyage de l'échantillon soit suffisant (0,1 mm) et que l'attaque soit menée à faible température (80° environ) afin d'éviter toute dilution à l'acide par perte d'HCL - Pour obtenir une bonne attaque il est nécessaire de l'effectuer sur un temps assez long 10 h. en général, 24 h. parfois - Dans ces conditions seule la chromite risque d'être inattaquée - (il faudrait dans ce cas opérer une attaque perchlorique) -

Le chlorure ferrique est réduit, à chaud et en milieu acide, à l'état ferreux par un léger excès de chlorure stanneux (cet excès étant reoxydé par du chlorure mercurique) - On opère ensuite la réoxydation du  $Fe^{++}$  par une solution titrée de bichromate de potassium N/10 ou N/40 en utilisant la diphenylamine sulfonate de baryum comme indicateur de fin de réaction - Nous complexons le  $Fe^{++}$  formé par l'acide phosphorique afin de n'être pas gêné par sa coloration (ce qui a également l'avantage de favoriser l'oxydation de  $Fe^{++}$ ) -

Nous ne séparons pas le résidu d'attaque car il ne gêne pas pour le dosage, même en présence d'importantes quantités de matières organiques. ( cf nos essais effectués au laboratoire du Centre ORSTOM de Fort-Lamy en Août-Septembre 1965, sur 29 échantillons d'Anzoer)

## II - PRECISION

Dans les conditions habituelles 2 gouttes de réactif donnent une précision de 0,16 ‰ de  $Fe_2O_3$

## III - RENDEMENT

Un opérateur bien expérimenté peut effectuer 40 analyses par jour -

IV - PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE

Produits

250 g Chlorure stanneux RP  
33 Kg Acide chlorhydrique RP  
825 g Chlorure mercurique RP  
1 g Diphénylamine sulfonate de baryum  
16 Kg Acide phosphorique RP  
17 Kg Acide sulfurique RP  
40 l. Solution titrée de bichromate de Potassium N/40

Matériel

90 Erlenmeyer de 250  
90 Verres de montre Ø 45 mm  
2 Eprouvettes graduées de 25 cc  
1 " " de 15 cc  
1 Burette graduée de 50 cc en 1/20 de cc

Préparation des	SOLS
Solutions	
	F <sup>e</sup> Total
	Volumétrie Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup>

### Chlorure stanneux

- Peser 20 de chlorure stanneux dans un becher de 400 cc.
- Ajouter 100cc d'acide chlorhydrique au 1/2
- Ajouter 2 ou 3 grenailles d'étain métallique
- Tiédir pour dissoudre (sous verre de montre). On doit obtenir une solution parfaitement limpide.
- Passer en flacon de verre jaune.
- Verifier qu'il reste toujours 2 ou 3 grains d'étain métallique au fond du flacon.

### Chlorure mercurique

- Peser 50g de chlorure mercurique dans un becher de 500 cc. dissoudre avec 1000cc d'eau.

### Diphenylamine sulfonate de Baryum

- Peser 0,200g de diphenylamine sulfonate de baryum, et faire dissoudre dans 100cc d'eau. Conserver en flacon de verre jaune.

### Melange sulfo-phosphorique

- Melanger 300cc d'acide ortho-phosphorique concentré et 600cc d'acide sulfurique au 1/2.

### Bichromate de potassium N/10

- Voir à " solutions titrées "

MODE OPERATOIRE	S	O	L	S
	Fer	Total		

## I - Attaque

- Peser 1 g d'échantillon, broyé à 0,1 mm, dans un erlen de 150 cc -
- Ajouter 25 cc d'acide chlorhydrique concentré, couvrir d'un verre de montre, et attaquer lentement, sur bain sable pendant 24 h à 95° environ, sans bouillir l'attaque est terminée lorsque le résidu d'attaque est bien blanc - si après 24 h, ce resultat n'est pas obtenu, prévenir le chef de laboratoire - (Voir en paragraphe III le cas des échantillons très organiques)

## II - Dosage

- Préparer un erlen de 500 cc contenant environ 200 cc d'eau, une éprouvette pour le chlorure mercurique (15 cc) une autre pour le mélange sulfo-phosphorique (25 cc) - Remplir une burette, au 1/20, d'une solution titrée de bichromate de potassium N/10 -
- Les opérations suivantes doivent être faites très rapidement
- retirer l'erlen d'attaque du bain -sable
- rincer le verre de montre d'un petit jet de pissette (1cm<sup>3</sup> environ)
- ajouter aussitôt le chlorure stanneux, goutte à goutte, jusqu'à décoloration, ajouter 1 goutte en excès
- d'un jet de pissette, passer le contenu du vase d'attaque dans l'erlen de 500 cc, bien laver les parois
- ajouter 15 cc de chlorure mercurique
- agiter 2secondes
- ajouter 25 cc de mélange sulfo-phosphorique
- bien agiter
- ajouter 8 gouttes de Diphenylamine sulfonate de baryum
- Titrer aussitôt avec le bichromate de potassium N/10 jusqu'à Coloration Violette

### III - Cas des échantillons très organiques

Certains échantillons très organiques s'attaquent mal, le résidu est noir, il est alors nécessaire de détruire la matière organique on opère ainsi: verre

après attaque chlorhydrique de 24 h, enlever le de montre, le laver d'un jet de pissette, ajouter 5 cc d'acide nitrique et 5 cc d'acide sulfurique au 1/2 - attaquer jusqu'à apparition des vapeurs blanches d'acide sulfurique et y maintenir 5 mn - descendre l'erlen du bain sable - dès que les fumées blanches ont disparu, ajouter avec précautions 2 cc d'acide nitrique (attention la réaction est violente) puis chauffer à nouveau jusqu'à fumées blanches - si à ce moment le résidu est encore noir operer de la même façon un nouveau traitement avec 2 cc d'acide nitrique puis une évaporation à vapeurs blanches sulfuriques - lorsque le résidu est blanc, descendre l'erlen , après refroidissement à 60° environ, ajouter 5 cc d'eau et chauffer jusqu'à fumées blanches et y maintenir jusqu'à évaporation complète de l'acide sulfurique (ceci afin de détruire les ions nitriques) -

reprendre ensuite le résidu par 15 cc d'acide chlorhydrique, couvrir d'un verre de montre et chauffer à 95° - lorsque l'échantillon est bien repris operer le dosage comme decrit ci-dessus en paragraphe II.



Per Total (Volumétrie du $\text{Cr}^{6+}\text{K}^2$ )				Opérations Nom: _____ Visa: _____		Transcrits le _____		Série					
Attaque directe	Attaque Triacide	Fusion Alcaline	Commencé le _____	Terminé le _____	Vérifié (Visa)	Relevé d'activité <input type="checkbox"/>	Nombre d'échantons _____						
N° Labo —	Mise en Solution			Dosage $\text{Cr}^{6+}\text{K}^2$		Calculs						Observations	
	P.E. g (a)	Volume $\text{cm}^3$ (b)	aliqu. $\text{cm}^3$ (c)	Attaque	N/40 (e)	N/40 (f)	$\frac{b}{c} = d$	$e \times g$ $= \underline{\hspace{1cm}}$	$f \times 2$ $= h$	$d \times g$ $= j$	$d \times h$ $= k$		$\frac{\text{Fe}^{2+}\%}{\text{g ou K} \times 10}$
				h									
				a									
				-									
				-									
				du									
				h									
				a									
				-									
				-									
				du									
145													

! GENERALITES !	! ANALYSES GENERALES Sols Roches !
	! Fe Total !
	! par oxydinétrie !
	! Titrage potentiométrique !

Nous opérons par Voltanétrie ( potentiométrie à courant imposé )  
 Le dosage est effectué sur 4 à 6 mg de  $\text{Fe}^{2+}$  ( généralement prise d'essai de 10 cc pour les analyses triacides et 20 cc pour les fusions alcalines.)

La solution ferrique est réduite par le chlorure stanneux, l'excès est oxydé par le chlorure mercurique comme il est indiqué dans la méthode manuelle.

Toutefois, étant donné le faible volume sur lequel on opère, les excès de réactif masquent la netteté du point d'équivalence, nous utilisons des réactifs plus dilués et en quantités plus faibles que dans la Volumétrie manuelle.

Nous avons observé qu'une certaine concentration en ions  $\text{Fe}^{+++}$  semble donner un tracé plus net de la courbe de titrage sans influencer sur le résultat. Nous ajoutons donc un gros excès de sel ferrique au moment du dosage.

Enfin nous devons, de temps à autre, " régénérer " l'électrode de platine qui, sans cela, finit par donner des tracés de moins en moins interprétables.

PREPARATION des SOLUTIONS	ANALYSES GENERALES
	Fer Total - par Potentiométrie

### CHLORURE STANNEUX " dilué "

- peser 10 g de chlorure stanneux dans un becher de 400 cc
- ajouter 100 cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$
- ajouter 2 à 3 grenailles d'étain
- tiédir pour dissoudre ( sous verre de montre ) : on doit obtenir une solution parfaitement limpide
- passer en flacon de verre jaune à robinet inférieur ( terminé par une pointe de burette )
- vérifier qu'il y a toujours 2 ou 3 grains d'étain métallique dans le flacon

### CHLORURE MERCURIQUE

- peser 50 g de chlorure mercurique dans un becher de 500 cc; dissoudre avec 100 cc d'eau.

### MELANGE SULFO PHOSPHORIQUE

- mélanger 300 cc d'acide ortho-phosphorique concentré et 600 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$ .

### SOLUTION FERRIQUE

- peser 10 g de sulfate ferrique et d'ammonium :  $(SO_4)_2 Fe NH_4, 12 H_2O$ . dissoudre dans 100 cc d'eau.

!	MODE OPERATOIRE	!	ANALYSES GENERALES	!
!*		!		!
		!	Fer Total	!
		!	titrage Voltamétrique	!

## I ATTAQUE

On opère indifféremment sur les solutions provenant d'attaque "Directe" chlorhydrique, ou triacide ou fusion alcaline.

La prise d'essai doit renfermer 4 à 10 mg  $\text{Fe}^{2+}$ .

## II REDUCTION

La prise d'essai (10 cc pour les attaques triacides ou 20 cc pour les fusions alcalines) est placée dans un becher de 50 cc, forme haute, recouvert d'un verre de montre.

- chauffer au bain sable jusqu'à 90° environ
- retirer le verre de montre après l'avoir rincé d'un jet de pissette
- ajouter goutte à goutte, en agitant constamment, la solution de chlorure stanneux "dilué" jusqu'à franche décoloration; ajouter une goutte d'excès
- ajouter alors 5 cc de chlorure mercurique
- agiter quelques secondes
- ajouter 5 cc de mélange sulfo-phosphorique
- diluer à 30 cc env. en rinçant les parois du becher; bien agiter.

## III TITRAGE

### Réglage du potentiographe

- mettre en place la burette de 10 cc garnie de bichromate de potassium N /40
- monter une electrode combinée : platine et calomel /KCL (EA 217)
- régler le commutateur de gamme 500 mV
- courant de polarisation - 1  $\mu\text{A}$
- étage de compensation + 7
- Vitesse de titrage = 8
- selecteur de fonction = I pol.
- placer le stylet sur une ligne numérotée et régler le 0

### Titration

- placer le becher de 50 cc renfermant la prise d'essai sur le banc de titration, mettre en place l'électrode, le thermomètre, un barreau d'agitateur.
- ajouter 1 cc de solution ferrique
- agiter; relever la température et régler le bouton de correction de température sur la valeur relevée.
- rattraper le jou du cardan de liaison avec la burette
- mettre en route le titrage en appuyant sur les touches "Automatique" et "Marche"
- dès que le 2e point d'inflexion est passé, arrêter l'appareil
- le point d'équivalence est tracé en utilisant la règle spéciale livrée avec l'appareil
- la distance entre la ligne de base et le point d'équivalence indique le nombre de cc d'oxydant versé

### IV REGENERATION de l'ELECTRODE

Après un certain temps d'usage, les tracés du point d'inflexion deviennent de moins en moins nets.

- placer l'électrode sur un support, la faire tremper dans un becher renfermant de l'acide sulfurique au 1/4
- placer dans ce même becher, une électrode supplémentaire de platine (fil de platine)
- brancher la borne (-) d'une pile électrique de 4,5 volts sur la broche centrale de l'électrode combinée (platine)
- brancher la borne (+) de la pile sur l'électrode supplémentaire
- électrolyser pendant 2 minutes
- bien rincer l'électrode puis la remonter sur le potentiographe

### V CONSERVATION de l'ELECTRODE

Quand elle n'est pas en service, l'électrode est placée dans un flacon renfermant suffisamment de KCL 3 M pour que l'orifice de jonction avec l'électrode de référence soit immergé.





- Le filtre, contenant le précipité, est remis dans le becher de 250 cc; On ajoute 10 cc d'acide chlorhydrique et fait bouillir un instant pour tout redissoudre; On étend avec 150 cc d'eau bouillante et filtre très chaud sur papier plissé courant, en recueillant le filtrat dans un erlenmeyer de 500 cc bouchant à l'émeri. On lave soigneusement dans le becher, le 1er papier filtre ( qui a été déchiqueté avec l'agitateur ) avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de l'eau bouillante puis on passe le tout sur l'entonnoir et lave encore 4 fois à l'eau bouillante.

- On laisse refroidir la solution filtrée.

- On la neutralise ensuite en ajoutant, du bout de la spatule, de petites fractions de carbonate de soude anhydre, jusqu'à commencement de précipitation des hydroxydes de fer.

- On ajoute alors 5 cc d'acide chlorhydrique concentré, puis 3 g env. d'iodure de potassium en cristaux et 10 cc de sulfure de carbone RP.

- On bouche et agite vigoureusement; Le sulfure de carbone rassemble l'iode libérée ( correspondant au Fe contenu ); On ajoute une très petite pincée de bicarbonate de sodium ( pour maintenir une atmosphère inerte ), bouche l'erlen et laisse reposer 15 minutes dans l'obscurité.

- Garnir une burette avec une solution d'hyposulfite de Sodium N/20.

- Titrer en versant goutte à goutte l'hyposulfite dans l'erlen et en agitant vigoureusement de temps à autre jusqu'à décoloration complète du globule d'iode.

### III CALCULS

Si on utilise  $S^{2}O^{3}Na^{2}$  N/20

$$\frac{n^{cc}S^{2}O^{3}Na^{2} \times 0,28 \times Vol. \text{ solution d'attaque en cc}}{Vol. \text{ aliquote en cc} \times \text{Prise d'essai en g}} = Fe \%$$

$$\frac{n^{cc}S^{2}O^{3}Na^{2} \times 0,8 \times Vol. \text{ solution d'attaque en cc}}{Vol. \text{ aliquote en cc} \times \text{Prise d'essai en g}} = Fe^{2}O^{3} \%$$

Si on utilise  $S^{2}O^{3}Na^{2}$  N/10

Même calculs mais en utilisant les coefficients

0,56 ( au lieu de 0,28 ) pour Fe  
et 1,60 ( au lieu de 0,80 ) pour  $Fe^{2}O^{3}$



Le dosage du fer ferreux pose essentiellement un problème de mise en solution -

- Le broyage de l'échantillon n'est pas trop poussé (0,2 mm) et est effectué peu avant le dosage pour éviter tout risque d'oxydation -
- Lorsque l'on a affaire à des formes facilement "Solubles" telles que la Siderose ou les composés organiques, une attaque à l'acide chlorhydrique dilué suffit à faire passer  $Fe^{++}$  en solution - Cette méthode est décrite en détail dans la 1<sup>ère</sup> partie de ce volume, chapitre II
- Lorsque l'on a affaire à des Silicates une attaque de Berzelius permet la mise en solution, et permet d'attaquer facilement certaines formes qui résisteraient à l'attaque chlorhydrique (magnétite, ilmenite etc...) -
- Enfin lorsque l'on a affaire à des composés très difficilement attaquables tels que la chromite, seule la méthode Bilgrami est, à notre connaissance, capable de permettre un dosage de  $Fe^{++}$  -

Les 2 premières méthodes sont d'un emploi courant -

Pour la 3<sup>ème</sup> méthode nous la décrivons et pouvons l'appliquer, mais sur un nombre d'échantillons réduits car elle est délicate et nécessite un montage important -

Voir aussi à ce sujet le dosage du  $Fe^{++}$  dans les eaux -  
( Tome IV - 1<sup>ère</sup> partie - Chapitre 11 - )

GENERALITES	SOLS - ROCHES
	Fer Ferreux par attaque de Berzelius

## I - PRINCIPE

Attaque sulfo-fluorhydrique de l'échantillon sous atmosphère inerte ( $\text{CO}_2$ ). Le fer ferreux ne peut s'oxyder.

Pousser l'attaque autant que nécessaire, mais ne pas arriver aux vapeurs blanches sulfuriques (risque d'oxydation par  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{O}$ )

Titration rapide au Bichromate de Potassium avant que le  $\text{Fe}^{++}$  ne puisse s'oxyder au contact de l'air (à froid cela est assez long)

Les ions  $\text{F}^-$  présents sont complexés par de l'acide borique.

II PRECISION 2 gouttes de réactif (sensibilité moyenne de la réaction) correspondant à  $0,16^{0/00}$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

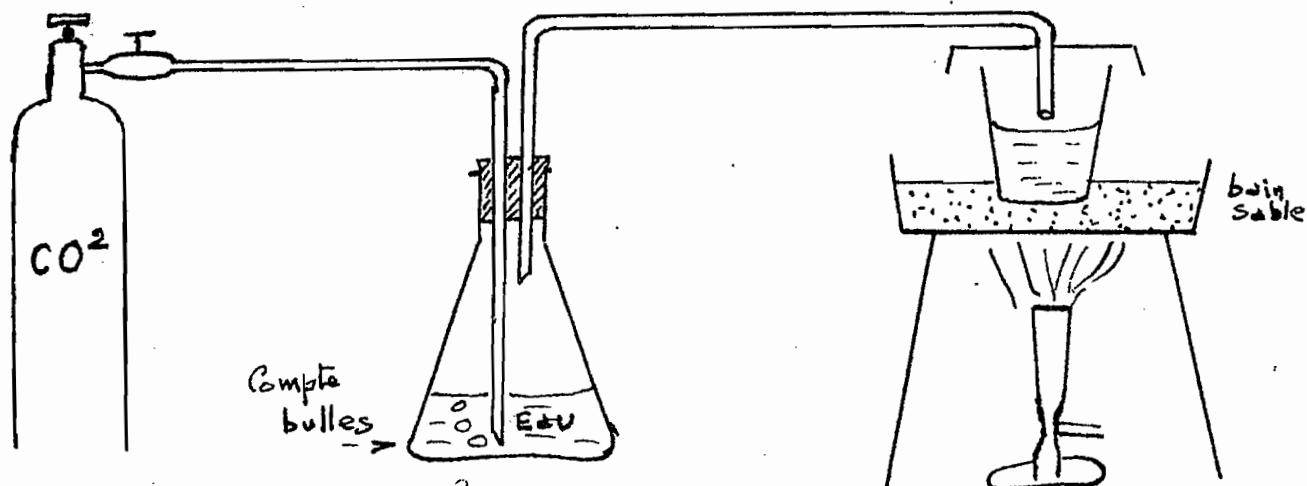
III RENDEMENT En disposant de 3 creusets de platine, un opérateur peut effectuer 10 déterminations par jour.

IV PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DETERMINATIONS à cette cadence

<u>Produits</u>	3,5 l Acide fluorhydrique RP
	15 kg Acide sulfurique RP
	10 kg Acide phosphorique RP
	4,5kg Acide borique
	1 g Diphenylamine sulfonate de baryum
	6 l Solution titrée de bichromate de potassium
<u>Matériel</u>	3 Creusets de platine de 30 cc forme haute
	5 Bechers 250 cc forme haute
	1 Burette 25 cc graduée au 1/20 cc
	1 Paire de pinces en nickel et de préférence à bouts de platine.

Fer ferreux  
par attaque de Berzelius

- Peser 1 g d'échantillon dans un creuset de platine forme haute de 30 cc.
- Très rapidement ajouter environ 3 cc d'acide fluorhydrique et 15 cc d'acide sulfurique au 1/2.
- Placer aussitôt le creuset sur bain sable sous courant de  $\text{CO}^2$ .  
(Voir croquis ci-dessous)



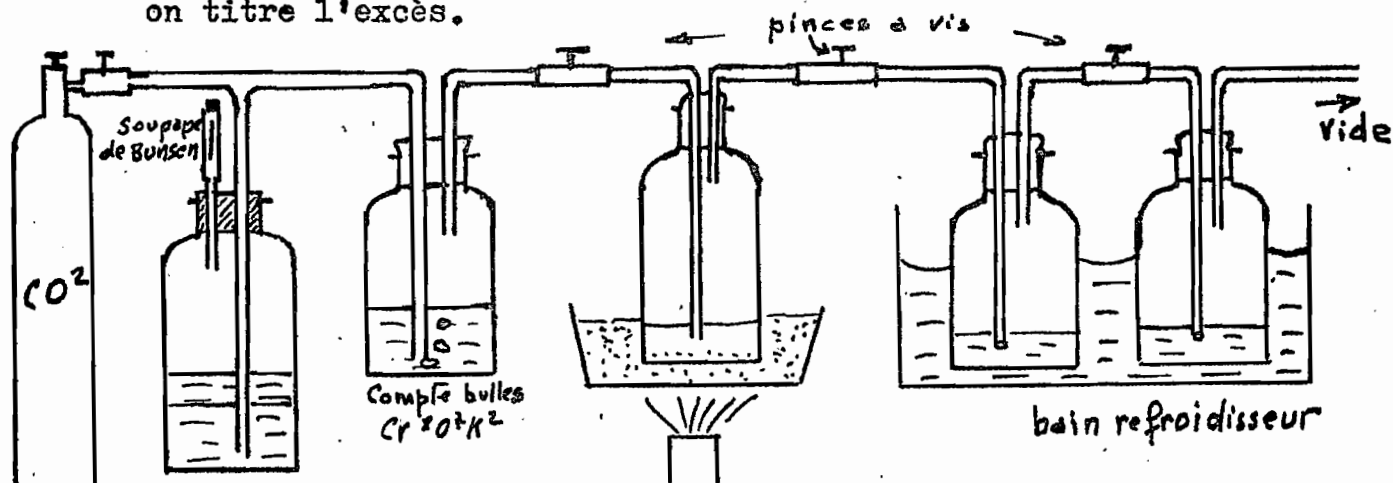
- régler le courant de  $\text{CO}^2$  à la vitesse de 2 bulles par secondes. Chauffer progressivement jusqu'à ce que le volume de liquide soit réduit de moitié
- Préparer une burette de 25 cc graduée au 1/20 cc de bichromate de potassium N/50.
- Préparer un becher de 250 cc forme haute contenant 100 cc d'acide borique à 40 g/l + 5 cc d'acide phosphorique.
- Très rapidement enlever le creuset de platine de l'appareil avec une pince en nickel à bouts de platine et le plonger dans l'acide borique.
- Ajouter aussitôt 6 gouttes de diphenylamine sulfonate de baryum et titrer immédiatement au bichromate jusqu'à apparition d'une teinte violette persistante.

Avec chaque serie effectuer un blanc (en laissant la durée moyenne de l'attaque)

[illegible]

## Principe

Oxydation  $\text{Fe}^{++}$  par  $\text{SO}_4\text{H}^2$  à  $360^\circ$  sous atmosphère  $\text{CO}_2$  - le  $\text{SO}_2$  dégagé est recueilli dans une quantité connue de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}^2$  dosé dont on titre l'excès.



On attaque 500 mg de produit dans le flacon d'attaque par un mélange  $\text{SO}_4\text{H}^2 + \text{PO}_4\text{H}^3$  dans la proportion de 1 partie de sulfurique pour 4 de phosphorique. Tout l'appareillage est purgé au  $\text{CO}_2$ , un piège à bichromate est placé en prévision d'un peu de  $\text{SO}_2$  dans le  $\text{CO}_2$ ; le flacon d'attaque est bien sec, purgé au  $\text{CO}_2$ , le rodage du bouchon est graissé à  $\text{PO}_4\text{H}^3$ . Dans les deux barboteurs on a placé du  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}^2$  N/10, 25 cc dans le 1<sup>er</sup>, 5 cc dans le second + 5 cc  $\text{SO}_4\text{H}^2$  au 1/2 dans chacun on vérifie que l'appareil est parfaitement étanche, règle l'admission de  $\text{CO}_2$  à 1 bulle par seconde, et crée à la sortie une légère dépression.

On chauffe progressivement le flacon d'attaque jusqu'à  $360^\circ$  c et maintient 20 minutes. à cette température.

On augmente le débit de  $\text{CO}_2$ , ferme le vide, puis chaque pince en commençant par la dernière à droite, de façon à équilibrer la pression atmosphérique dans les flacons.

Les deux solutions titrées de bichromate sont réunies. On ajoute un excès de sel de Mohr titré, puis dose l'excès de ce sel de Mohr.

## CHAPITRE VI

### MANGANESE

Cet élément est dosé

- à l'état de traces par colorimétrie de l'ion  $\text{MnO}_4^{4-}$  au spectrophotomètre Jean et Constant ou à l'autoanalyseur Technicon (voir aussi Tome IV, 1<sup>ère</sup> partie, chapitre XIII : dosage dans les eaux)
- en faible teneur par photométrie d'absorption atomique
- en fortes teneurs, par la méthode de Volhard qui reste toujours la plus fiable lorsque les teneurs dépassent 10 % de  $\text{MnO}_2$ .

PRODUITS et MATERIEL nécessaires	ANALYSES GENERALES
	MnO

## Pour 1000 DOSAGES de MnO

### I Par Colorimétrie au Spectrophotomètre

- 24 Bechers de 250 cc
- 1 Eprouvette graduée de 25 cc
- 1 " " de 10 cc
- 24 Fioles jaugées de 50 cc
- 2 Cuves pour Spectrophotomètre de 2 cm
- 6l Acide sulfurique
- 6l Acide phosphorique
- 25g Periodate de potassium

### II Par Colorimétrie à l'autoanalyseur Technicon

(Valable seulement pour grandes séries ) même matériel que ci-dessus avec en plus

- 8 Tubes de pompe "violet"
- 4 " " "Violet-orange"
- 2 " " "Vert"
- 2 " " "Jaune"
- 8 l Acide chlorhydrique

### III Par Absorption atomique

- 4 charges air comprimé
- 2 charges acétylène

### IV Méthode de Volhard

(voir fiche spéciale à ce chapitre )

MODE OPERATOIRE	SOLS - ROCHES et MINERAUX
	Mn Colorimétrie de $MnO_4^-$

## I - SOLUTION D'ATTAQUE

- Dans des béchers de 250 cc prélever 50 cc de solution d'attaque (attaque triacide ou fusion alcaline)

## II - PREPARATION DE LA GAMME

### a - Si on pratique la colorimétrie à l'autoanalyseur "Technicon"

Préparer 5 bechers dans lesquels on mesure très exactement, à l'aide d'une burette au 1/20 les quantités suivantes de solution à 100 g/cc de  $MnO_4^-$  =

- becher	10 g/cc	.....	5 cc	de solution	titrée de $MnO_4^-$
"	8	.....	4	"	"
"	5	.....	2,5	"	"
"	3	.....	1,5	"	"
"	0	.....	0	"	"

### b - Si on pratique la colorimétrie au spectrophotomètre "JEAN et CONSTANT" =

Préparer 2 bechers dans lesquels on mesure, comme ci-dessous ;

becher	E	.....	7,1 cc	de solution	titrée de $MnO_4^-$
becher	0	.....	0	"	"

## III - DEVELOPPEMENT DE LA COLORATION

mesurer

- Dans chaque becher d'échantillon, et de la gamme, 10 cc d'acide sulfurique au 1/2 chauffer jusqu'à apparition de fumées blanches sulfuriques abondantes -
- Laisser refroidir, reprendre par 25 cc d'eau permutée, puis 5 cc d'acide phosphorique concentré -
- La redissolution doit être complète. S'il y avait un résidu blanc insoluble, chauffer jusqu'à dissolution - si l'on n'arrive pas à le dissoudre, filtrer sur papier gris, laver à l'eau permutée, puis faire bouillir pour concentrer et revenir au volume initial -
- Ajouter alors 20 mg environ de périodate de potassium - porter à ébullition - ajouter encore, avec beaucoup de précaution quelques mg de périodate, maintenir à ébullition 5 minutes -
- Laisser refroidir, passer en fioles jaugées de 50 cc

## IV - COLORIMETRIE

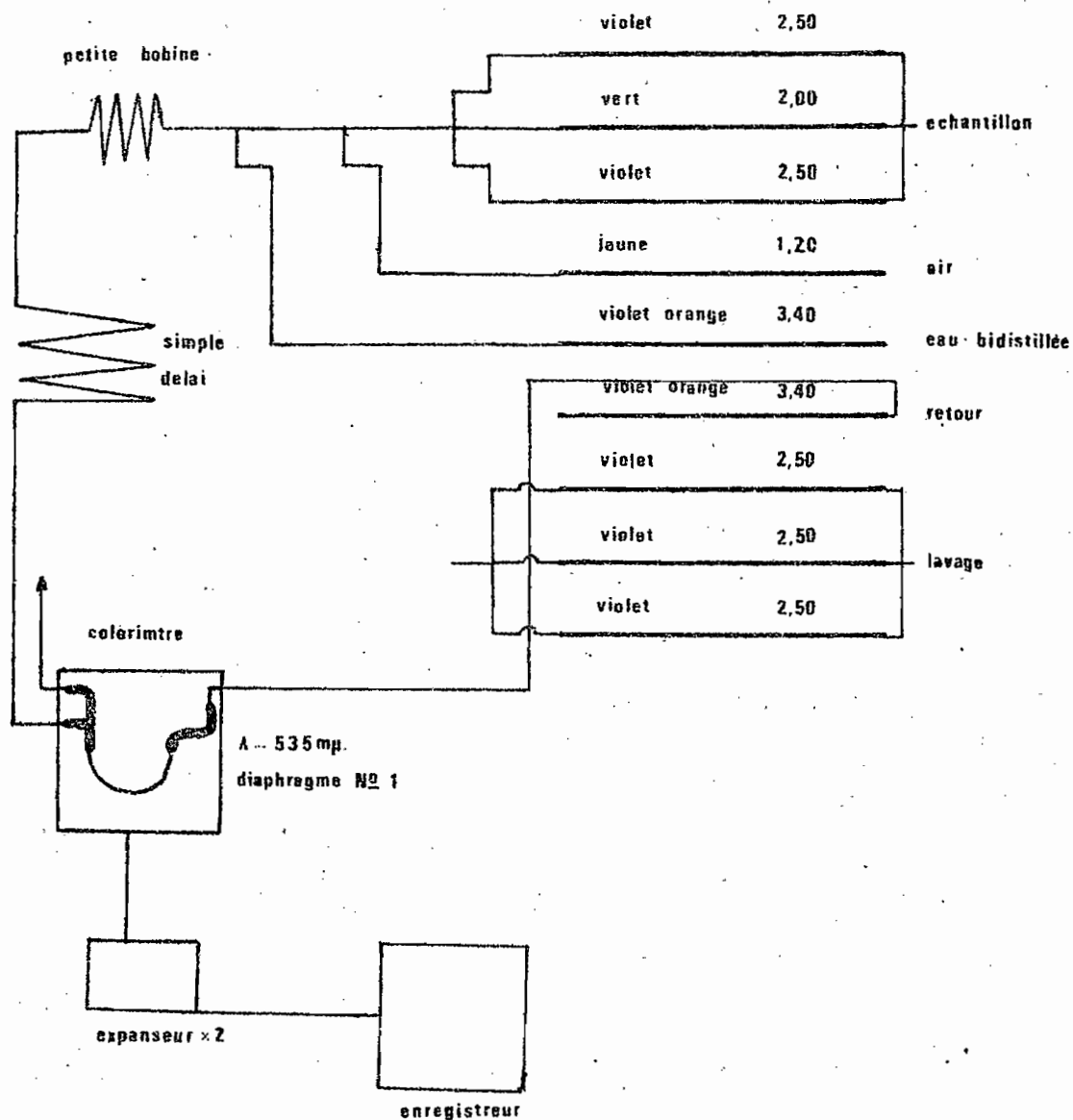
### a) - Sur autoanalyseur "Technicon"

se conformer aux indications portées sur la feuille de travail

### b) - Sur spectrophotomètre "Jean et Constant"

Longueur d'onde	= 546 m $\mu$
Cellule	= A
Cuve	= 2 Cm
Contrôle tare	= 60





[illegible]

Analyses Générales		opérateur		Transcrit		Série	
		Nom:		Visa		Le	
MnO		Commencé Le =		Terminé Le =		Vérifié (Visa)	
						Relevé d'activité <input type="checkbox"/>	
						nombre d'ech�ns :	

N� Labo.	N� d'ordre	Conditions d'attaque		Prélevé cc (c)	Vol. color. cc (d)	Lecture spectro (e)	calculs			MnO % $\frac{g}{h \times 0,007}$	observations	Conditions de mesure
		PE (a)	Vol. de solution (b) cc				$a \times b$ $= f$	$\frac{f}{c} = g$	$\frac{g}{a \times 10^{-2}} = h$			
												<u>Etalons</u>
												<u>Q</u> = 10% acide sulfurique + 5% acide phospho + eau permu. Vol. � 50 cc
												<u>100</u> = 10% acide sulfu + 5% acide phospho + 5% tres exact mesuré de MnO4K + eau perm Vol. � 50 cc
												<u>spectro</u>
												$\lambda = 546 \text{ m}\mu$ Cellule = A Cuv� = 2 cm Contrôle tare = 6
163												---

MODE OPERATOIRE	ANALYSES GENERALES
	MnO par Absorption atonique

Les dosages sont effectués sur les solutions " prélèvement pour Absorption Atonique " décrites en fin des modes opératoires pour " Silice Totale " et " Silice Combinée " cf chapitre III " $\text{SiO}_2$ " du présent recueil. (Solutions chargées à 20 g/l de Lanthane).

On opère dans les conditions suivantes (Spectrophotomètre EEL140)

- Longueur d'onde = 280
- Largeur de fente = 0,10
- Lampe range = 4
- Pression d'air = 16 lb
- Pression d'acétylène = 8 lb
- Déviati on maxi pour 16  $\%$ /cc = 26
- Expanseur d'échelle :
  - bande 1
  - régler point 100 sur 0  $\%$ /cc
  - " point 0 sur 16  $\%$ /cc

GAMME d'ETALONNAGE	ANALYSES GENERALES
	MnO
	par Absorption Atomique

On part des solutions suivantes :

- Solution de Lanthane à 100 g/l de La en milieu HCl %  
(cf "Préparation des solutions" au chapitre Bases totales par attaque fluo perchlorique)
- Solution étalon à 1 ng/cc de MnO
- Acide chlorhydrique à 1%

On dispose 2 fioles jaugées de 1 l et 6 fioles jaugées de 500 cc

Teneurs /cc MnO	Volume Sol. <sup>on</sup> à préparer	MnO contenu en ng	n <sup>cc</sup> MnO 1 ng/cc	Volume Sol. <sup>on</sup> CaCl <sup>3</sup>	
0	1000 cc	0	0	200	Compléter au trait de jauge avec HCl 1 %
1	500	0,5	0,5	100	
1,5	500	0,75	0,75	100	
3	500	1,5	1,5	100	
5	500	2,5	2,5	100	
8	500	4,0	4,0	100	
10	500	5,0	5,0	100	
16	1000	16,0	16,0	200	

# Analyses Generales

Opérateur

Transcrit

Serie:

Attaques Triacides Fusions Alcalines

Nom

Visa

Le.....

MnO

par absorption atomique

Commencé

Terminé

Verifié

Relève



Nombre

d'échant<sup>ons</sup> =

Le = .....

Le = .....

(Visa)

d'activité =

N°  
Labo

Mise en sd charge La

Spectrometrie

Calculs

Tracé

P.E  
g  
(a)

Vol.  
cc  
(b)

alig.  
cc  
(c)

Vol.  
cc  
(d)

Dilution  
alig.  
cc  
(e)

Vol.  
cc  
(f)

Preleveur  
Serie  
good.

Mesures  
deviations  
γ/cc  
(g)

$\frac{b}{a \times 10} = k$

$\frac{d}{c} = l$

$\frac{f}{e} = h$

$h \times g = i$

$i \times l = j$

$j \times k = m$

$\frac{m}{1000} = \text{MnO} \%$

Observations

n°  
du

Reglages spectr

Lampe n°

Largeur de fente = 0,1

Longueur d'onde = 280

Lampe range = 4

absorption maxi. = 26

Expanseur

bouton pos<sup>n</sup> "Galvo"

bande = 1

reglages 0 et 100

Gaz comprimés

acetylene

air comprimé

butaille app

1 Kg

1,5 Kg

devi

habili

1

100

95

70

54

33

22

0

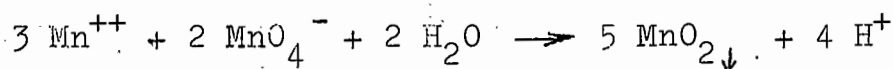
N.B. effectuer les dilutions avec la solution d'etalonnage "0 γ/cc"

A-10

GENERALITES	ROCHES ET MINERAIS
	Mn Méthode de Volhard

### Principe

A pH 3 - 4 le permanganate oxyde et précipite les ions  $Mn^{++}$  sous forme de  $MnO_2$



Par suite de formation partielle de  $Mn_2O_3$ , on ne peut utiliser le titre théorique - il est nécessaire de titrer le permanganate avec une quantité connue de  $Mn^{++}$  et en suivant le même mode opératoire.

En opérant strictement de la façon indiquée dans les pages suivantes on peut éviter ce titrage de la solution et utiliser le rapport suivant :

$$\begin{aligned} \text{titre Fe du } MnO_4K \times 0,31 &= \text{titre Mn} \\ &\times 0,40 = \text{titre MnO} \end{aligned}$$

### Ions gênants

- beaucoup de  $SO_4^{--}$  gêne
- le fer précipité en hydroxyde ne gêne pas

En raison de la difficulté à saisir rapidement le point de virage on doit faire deux essais. Le premier approché, le second où l'on suit le virage à chaque goutte de solution ajoutée.

### Précision

Pour avoir un virage net on ne peut utiliser une solution de  $MnO_4K$  plus diluée que N/10. Dans ces conditions deux gouttes de solution donnent une précision de 0,22 mg soit 0,02 %

### Fidélité

7 analyses de deux échantillons de teneur voisine de 10 % ont été opérées à un jour d'intervalle les unes des autres.

La moyenne des écarts type observés est de  $\pm 0,106$ . Ce qui, pour la probabilité 95 %, donne un intervalle de confiance de  $\pm 0,23$

PRODUITS ET MATERIEL	ROCHES ET MINERAIS
Mn Méthode de Volhard	

Pour 1.000 échantillons

PRoduits :

Acide chlorhydrique concentré	50 l
Acide nitrique	25 l
Oxyde de zinc "indifférent au permanganate"	25 kg
MnO <sub>4</sub> solution N/10	50 l

Matériel :

Béchers 250 cc forme haute	20
Verres de montre Ø 80 mm	20
Ballons de 1 l. fond plat, col étroit	10
Verres de montre Ø 40 mm	10



METHODE D'ANALYSE	ROCHES ET MINERAIS
	Mn Méthode de Volhard

Les échantillons broyés à 0,1 mm sont séchés 24 heures à 105°.

Les dosages doivent être faits en double, marquer deux béchers de 250 cc, forme haute, au numéro de chaque échantillon.

Peser 1 g d'échantillon dans chaque bécher. Ajouter 10 cc d'acide chlorhydrique, couvrir d'un verre de montre, et attaquer lentement sur bain de sable.

Quand l'attaque est complète, enlever le verre de montre le rincer d'un jet de pissette, ajouter 10 cc d'acide nitrique et continuer l'attaque jusqu'à être à sec.

A ce moment, passer les béchers sur une plaque très chaude jusqu'à destruction complète de  $\text{NO}_3^-$ .

Reprendre alors par 10 cc d'acide chlorhydrique, couvrir d'un verre de montre et chauffer jusqu'à attaque complète. Ajouter alors environ 30 cc d'eau, chauffer jusqu'à dissolution complète (solution bien limpide).

Passer alors la solution d'attaque, et son résidu, dans un ballon de 1 l. à col étroit et fond plat, ajouter de l'eau jusqu'à 500 cc environ, porter à ébullition et y maintenir 5 minutes.

Descendre le ballon de la plaque chauffante, ajouter avec précautions et par petites quantités à la fois, 10 g (pesés) d'oxyde de zinc. Quand la réaction est calmée chauffer à nouveau jusqu'à ébullition.

Préparer une burette contenant du permanganate de potassium en solution N/10 à proximité de la plaque chauffante.

Après cinq nouvelles minutes d'ébullition (ajouter de l'eau pour maintenir le volume constant) titrer en versant 1 à 2 cc de permanganate en agitant fortement - d'un mouvement sec du poignet stopper le mouvement circulaire du liquide de façon à obtenir une décantation rapide du précipité et pouvoir juger de la coloration de la solution qui se colore en rouge dès la fin du dosage.

On obtient ainsi un titre à 1 ou 2 cc près.

Pour la deuxième prise d'essai de l'échantillon on verse d'un trait le permanganate jusqu'à 5 cc avant le point de virage observé la première fois, puis par 0,5 cc jusqu'à 1 cc avant, ensuite goutte à goutte.

Il est nécessaire que la solution soit toujours très chaude, pour cela il faut remettre de temps à autre le ballon sur la plaque chauffante jusqu'à reprise de l'ébullition.

Seul le chiffre du deuxième essai est retenu pour le calcul mais il est nécessaire de noter également le chiffre du premier essai

#### Titration de la solution

- On part d'une solution étalon à 10 mg/cc de Mn
- Prélever dans deux béchers de 250 cc deux fois 5 cm<sup>3</sup> de solution étalon et les traiter très exactement de la même façon que les échantillons.

Si n cc de MnO<sub>4</sub>K versés pour le deuxième essai

$$\text{titre MnO} = \frac{50 \times 71}{55 \times n \text{ cc}} = \text{mg MnO/cc}$$

#### Vérification

Dans les conditions indiquées

$$\text{titre Fe du MnO}_4\text{K} \times 0,40 = \text{mg MnO/cc}$$

## CHAPITRE VII

### TITANE

Cet élément est généralement dosé par colorimétrie des ions complexes formés avec l'eau oxygénée.

On opère généralement sur les solutions obtenues par attaque triacide ou fusion alcaline. Toutefois, lorsque la teneur en  $TiO^2$  excède 2%, on peut craindre une hydrolyse du titane. Cela se constate généralement lors des fusions alcalines : la solution présente une opacité plus ou moins importante. Dans ce cas, il est inutile d'essayer une redissolution : il faut recommencer l'attaque en remplaçant, dans les diverses opérations : reprise du culot et insolubilisation, l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique.

On peut aussi doser le titane séparément après fusion au pyrosulfate de Sodium, mais dans ce cas, il faut également doser celui qui est dans la solution d'analyse générale pour pouvoir effectuer le calcul de l'alumine par complexométrie.

Pour les teneurs élevées, il est préférable de le doser par oxyd~~imétrie~~imétrie au permanganate en présence de bleu de méthylène comme indicateur de fin de réaction. Nous décrivons une méthode extrêmement pratique et très exacte pour le dosage successif de Ti et Fe en une seule opération. Cette méthode est très utilisée pour les analyses d'Ilménite  $(Fe - Ti)O^3$

PRODUITS et MATERIEL nécessaires	ANALYSES GENERALES
	TiO <sup>2</sup>

### Pour 1000 Dosages

#### I Colorimétrie manuelle au spectrophotomètre Jean et Constant

- 1 pipette 50 cc
- 25 fioles jaugées de 100 cc
- 4 l acide sulfurique
- 8 l acide phosphorique
- 1,5 l eau oxygénée à 100 vol.

#### II Colorimétrie au Technicon

- 4 tubes de pompe "Violet - blanc"
- 8 " " "Violet"
- 4 " " "Violet - noir"
- 3 " " "Vert"
- 2 " " "Rouge"
- 1,5 l acide sulfurique
- 5 l acide phosphorique
- 0,5 l eau oxygénée
- 1,5 l acide chlorhydrique
- 1/3 rouleau papier d'enregistreur

MODE OPERATOIRE	ANALYSES GENERALES
	TiO <sup>2</sup> Colorimétrie à l'eau oxygénée

### COLORIMETRIE MANUELLE au SPECTROPHOTOMETRE JEAN et CONSTANT

- Préparer une série de fioles jaugées de 100 cc plus 2 pour l'étalonnage
- Prélever 50 cc de solution d'attaque dans une fiole jaugée de 100 cc
- Préparer des solutions d'étalonnage
  - dans 2 fioles jaugées marquées 0 et 30 :
    - placer env. 50 cc d'eau distillée
    - ajouter dans la fiole marquée 30, avec une burette de précision, 3 cc de solution étalon de TiO<sup>2</sup> à 1 ng/cc.
- Développement de la coloration
  - ajouter dans chaque fiole ( étalon et échantillon) :
    - 5 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$
    - 5 cc d'acide phosphorique
    - 1 cc d'eau oxygénée à 100 Vol.
  - compléter le volume à 100 avec de l'eau distillée; bien agiter.
  - laisser reposer 15 m. puis effectuer les mesures au spectrophotomètre.

### COLORIMETRIE

- Mettre le spectrophotomètre en "chauffage" avant de développer la coloration. Régler :
- la longueur d'onde sur 410 m/<sup>u</sup>
  - la sensibilité sur 5
  - utiliser des Cuves de 2 cm
  - cellule A

### REGLAGE du 0

- Placer l'aiguille du grand cadran sur 0
- Placer dans le porte-cuves les solutions 0 et étalon
- Mettre la Cuve 0 sur le trajet du rayon lumineux
- Régler le milliamperemètre sur 0 grâce aux boutons de réglage électrique (Volet tiré) et optique (Volet ouvert).

### ETALONNAGE du SPECTROPHOTOMETRE

- Présenter alors la Cuve contenant l'étalon
- Ouvrir le volet. Tourner le bouton du "coin optique" jusqu'à régler le milliamperemètre sur 0.

- A ce moment, bloquer le bouton de commande du "coin optique", puis visser et placer l'aiguille sur 80.

#### CONTROLE - TARE

- Débloquent alors le bouton de commande du "coin optique", placer sur le trajet lumineux de la Cuve 0, de la main gauche tourner vers l'avant le bouton de la tare " T ".
- Manoeuvrer le bouton du "coin optique" pour équilibrer le millivoltmètre sur la position 0. Noter le chiffre du grand cadran. On doit obtenir  $89 \pm 1$  division. Si ce contrôle donnait un chiffre différent, refaire le tarage et éventuellement la solution - étalon.
  - L'appareil est alors prêt pour les mesures
  - On laisse en place la Cuve de la solution 0 ce qui permettra, toutes les 5 mesures, de vérifier la stabilité du 0.

#### MESURES

- Placer l'échantillon dans la Cuve, essuyer bien soigneusement les faces transparentes et placer la Cuve sur le trajet du rayon lumineux. Ouvrir le volet; Manoeuvrer le bouton de commande du "coin optique" de façon à amener l'aiguille du milliamperemètre sur 0. Effectuer la lecture.
- Transcrire tous les résultats sur la feuille de travail.

#### CALCULS

##### Formule générale

$$\frac{3 \times n \text{ divisions pour ech.}^{\text{on}} \times \text{Vol. dilution en cc} \times \text{Vol. Sol.}^{\text{on}} \text{ attaque}}{N \text{ divisions pour étalonnage} \times 100 \times \text{Vol. P.E. en cc} \times \text{poids attaqué en g} \times 10} = \text{TiO}_2\%$$

GAMME d' ETALONNAGE	ANALYSES GENERALES
	TiO <sup>2</sup>
	Colorimétrie au Technicon

### I SOLUTION FERRIQUE

Peser 2,1 g de fer méta l pur. Attaquer par 40 cc d'acide sulfurique, 60 cc d'acide nitrique et 50 cc d'acide chlorhydrique. Aller à sec, reprendre par 50 cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ ; quand tout est redissous, passer en fiole jaugée de 1 l., compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée, bien agiter.

### II PREPARATION de la GAMME

Aligner sur la paillasse, 2 fioles jaugées de 1 l. et 6 fioles jaugées de 500 cc:

Mesurer dans chacune :

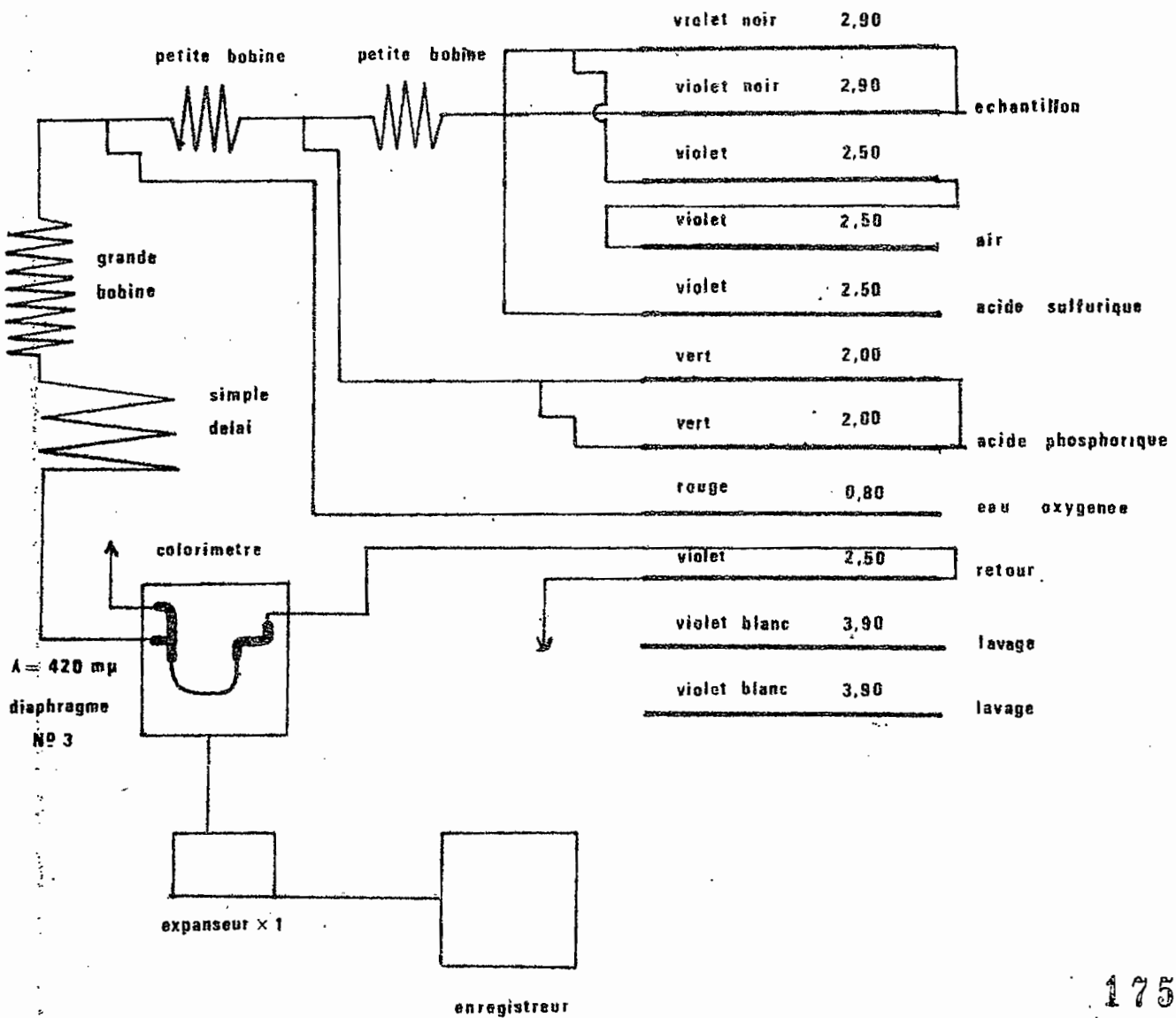
! Teneur	! Fiole jaugée	! Solution	! Solution	!
!	!	! de fond	! étalon 1mg/cc!	!
! 100 $\gamma$ /cc	! 1000 cc	! 200 cc	! 100 cc	! Compléter
! 80	! 500	! 100	! 40	! au
! 60	! 500	! 100	! 30	! trait
! 40	! 500	! 100	! 20	! de jauge
! 20	! 500	! 100	! 10	! avec
! 10	! 500	! 100	! 5	! HCL à 5%
! 5	! 500	! 100	! 2,5	!
! 0	! 1000	! 200	! 0	!

Montage  
TECHNICON

**ANALYSES  
GENERALES**

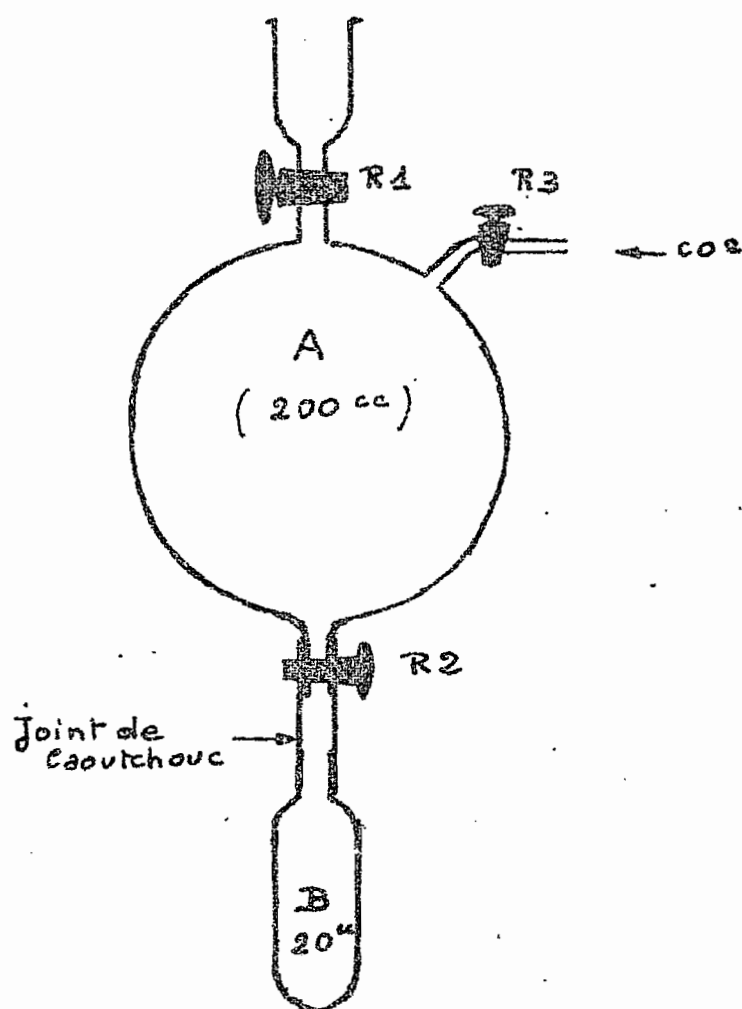
$TiO_2$

Colorimetrie a l'eau oxygenee









MODE OPERATOIRE	ANALYSES GENERALES
	Titane fortes teneurs dosages successifs $TiO^2$ - FeO

## I PREPARATION des SOLUTIONS

### Amalgane de Zinc

Laisser en contact, dans un becher de 100 cc forme haute :

50 cc de mercure

20 g de zinc en aiguilles (ou en pastilles)

recouvrir de 10 cc d'acide sulfurique 6N; couvrir d'un verre de montre; agiter de temps à autre.

### Acide Sulfurique 6 N

Diluer 100 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$  avec 200 cc eau permutée

### Solution de bleu de méthylène

Peser 500 mg de bleu de méthylène, faire dissoudre dans 100 cc eau permutée.

## II MODE OPERATOIRE

Utiliser, selon la teneur présumée, une solution de permanganate de potassium

N /10 ----> 1 cc = 8 mg  $TiO^2$

N /20 ----> 1 cc = 4 mg  $TiO^2$

### a/ Garnissage de l'appareil

- Opérer uniquement sur nisc en solution sulfurique
- Prendre une aliquote, ajouter 10 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$
- si nécessaire, concentrer pour obtenir un volume total inf. à 50cc
- Chauffer à 80° env.
- Remplir l'ampoule B de l'appareil avec de l'acide sulfurique 6N, puis fixer l'ampoule sous le robinet R - 2 (ouvert), de façon telle que le liquide remplisse le tube et le boisseau de R-2 jusqu'à effleurir la partie évasée de l'ampoule A. Ceci afin qu'il n'y ait pas la plus petite bulle d'air au-dessous de R-2 lorsqu'il est fermé.
- Fermer R-2
- Introduire, dans l'ampoule A, 15 cc d'amalgane de Zinc, puis la prise d'essai qui a été ancrée à 80° env.
- Brancher la bouteille de gaz carbonique sur le robinet R-3<sub>2</sub>
- Par le robinet R-3, balayer l'ampoule par un courant de  $CO^2$
- Fermer R-1
- Mettre l'atmosphère de l'ampoule A en légère surpression de  $CO^2$ , puis fermer R-3.

b/ Réduction

- Agiter énergiquement l'appareil de façon à réaliser le contact le plus intime possible entre l'analgane et la solution.
- De temps à autre, ouvrir R-3 pour maintenir la surpression de  $\text{CO}_2$
- Agiter 10 min. La solution se colore en Violet.
- ouvrir alors R-2; par agitation et pressions successives sur le joint de caoutchouc, faire descendre la totalité de l'analgane dans l'ampoule B. Prendre bien garde à ne pas laisser de petites gouttes d'analgane accrochées aux parois de l'ampoule A.
- Fermer R-2 et détacher l'ampoule B de l'appareil.

c/ Dosage de  $\text{TiO}_2$

ouvert

- Ouvrir R-3 et le laisser/pendant toute la suite du dosage (le débit peut être contrôlé par un bulle à bulle).
- Ouvrir R-1 et introduire 5 gouttes de bleu de méthylène (qui est aussitôt décoloré).
- Avec une burette garnie de Permanganate de potassium, titrer dans l'ampoule jusqu'à l'apparition d'une teinte bleue (bleu de méthylène)

N .B. Opérer vite pour que la solution soit le plus chaud possible, en dessous de  $60^\circ$ , la réaction est lente.

d/ Dosage de Fe

- Transvaser la solution de l'ampoule A dans un erlen
- Refroidir
- Ajouter 5 cc d'acide phosphorique
- Ajouter 4 à 5 gouttes de diphénylanine sulfonate de baryum et continuer le titrage au permanganate jusqu'au virage violet de la diphénylanine qui est très net.

PHOSPHORE

Cet élément est dosé par :

- Colorimétrie du " bleu de molybdène " provenant de la réduction du complexe phosphomolybdate, très sensible et commodément réalisable sur l'autoanalyseur mais beaucoup plus délicate en colorimétrie manuelle, car les temps de réaction doivent être très exactement observés.
- Colorimétrie du phosphomolybdovanadate très stable aussi facilement réalisable en opération manuelle qu'automatique.
- Précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien; cette méthode longue et fastidieuse reste très valable pour les teneurs élevées, dans l'analyse des engrais par exemple.

On opère généralement sur une mise en solution par attaque nitrique, ou sur les solutions d'analyses générales par fusion alcaline (on ne peut pas utiliser l'attaque triacide qui provoque un départ de phosphore).

GENERALITES	SOLS - ROCHES
	Phosphore

## PRINCIPE

### I Colorimétrie du phosphomolybdovanadate

l'acide phosphorique donne en présence de Mo et V un complexe jaune absorbant à 400 m/<sup>u</sup>.

Repetabilité écart type 0,31°/°° sur une teneur de 19 °/°°

### II Colorimétrie du "bleu de molybdène"

la réduction du complexe phosphomolybdique donne une coloration bleue plus sensible que la précédente, non moins fidèle. L'absorption la plus sélective est à 830 m/<sup>u</sup>. Notre colorimètre ne nous permet de travailler qu'à 660 m/<sup>u</sup> : nous craignons d'avoir les résultats quelque peu faussés par l'absorption due aux réactifs.

Repetabilité écart type 0,03°/°° sur une teneur de 0,79°/°°.

Rendement en utilisant l'autoanalyseur, le rendement est limité par les possibilités de mise en solution soit 20 échantillons par jour.

## PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DOSAGES

### I Mise en solution par attaque nitrique

25 Erlen de 10 <sup>0</sup> cc	1300 papier sans cendre filtration lente Ø 125 mm
25 Entonnoirs Ø 35 mm	
25 Entonnoirs Ø 70 mm	100 Pilluliers plastique (tubes Caubère n° 337)
1 Erpouvette 20 cc	
24 Fioles jaugées 100 cc	12 l acide nitrique
	3,5 l acide sulfurique

### II Colorimétrie du bleu de molybdène à l'autoanalyseur Technicon

Tubēs de pompe Technicon :	4 Tubes manchon "Violet"
2 tubes manchon "Violet blanc"	3 " " "Jaune"
2 " " "Violet-orange"	2 " " "Vert"
2 " " "Violet-noir"	
1,5 l acide sulfurique	70 g acide ascorbique
65 g sulfomolybdate	

### III Colorimétrie manuelle du phosphomolybdovanadate

25 fioles jaugées 100 cc bouchées	
25 bechers 100 cc forme basse	
1 éprouvette 20 cc	14 kg acide perchlorique
2 pipettes 20 cc	30 g métavanadate de sodium
3 burettes 50 cc	600 g molybdate de sodium

PREPARATION des SOLUTIONS	Sols - Roches ANALYSES GENERALES
	P Colimétrie du bleu de molybdène

#### I ACIDE SULFURIQUE ~ N

Dans un becher de 5 l., placer 4,861 l d'eau bidistillée mesurés avec une éprouvette.

en agitant  
Verser ensuite, lentement et/ constamment, 139 cc d'acide sulfurique concentré, mesurés à l'éprouvette. Laisser refroidir.

#### II ACIDE SULFURIQUE ~ 1,65 N

Mesurer 1,908 l d'eau bidistillée, les placer dans un becher de 3l. Verser dedans, lentement et en agitant constamment, 92 cc d'acide sulfurique concentré; le tout mesuré avec une éprouvette. Laisser refroidir.

#### III REACTIF SULFO MOLYBDIQUE CONCENTRE

Peser 25 g de molybdate d'ammonium dans un becher de 400 cc. Ajouter 200 cc d'eau bidistillée, faire dissoudre. Préparer dans un 2e becher, 300 cc d'eau bidistillée dans lesquels on ajoute lentement et en agitant constamment 280 cc d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir. Joindre les 2 solutions dans un ballon jaugé de 1 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

#### IV ACIDE ASCORBIQUE

Dans un becher de 400 cc, peser 10 g d'acide ascorbique. Faire dissoudre à l'eau bidistillée, passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter avec eau bidistillée ; bien agiter.

!MODE OPERATOIRE	!SOLS
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> Total

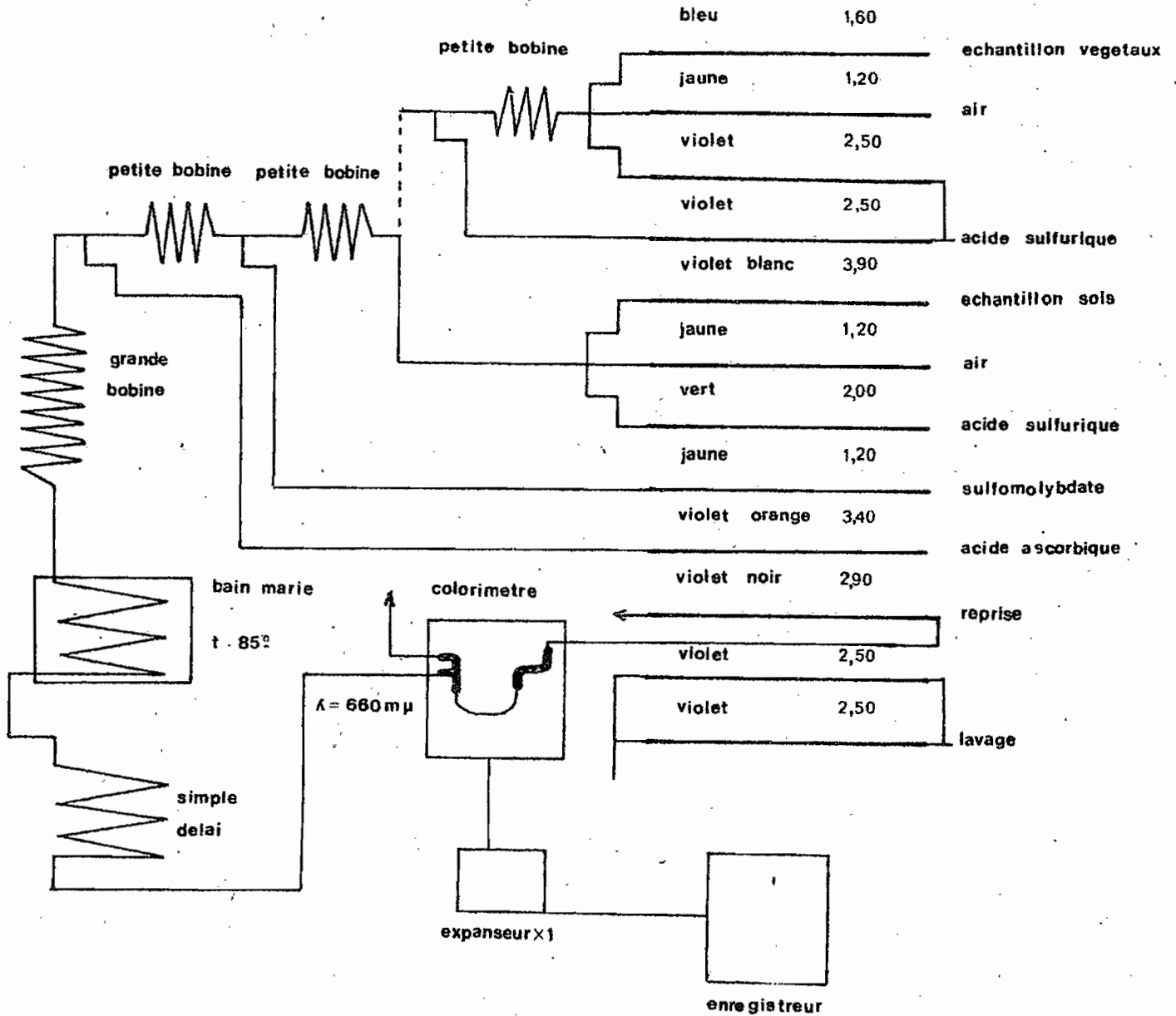
### I - Attaque

- Peser 1g d'échantillon broyé à 0,1mm dans des erlens de 100cc.
- Prevoir un erlen supplémentaire pour le "blanc"
- Ajouter 10cc d'acide nitrique concentré
- Recouvrir d'un petit entonnoir (Ø 35mm)
- Chauffer sur bain sable jusqu'à debut d'ébullition.
- Maintenir à douce l'ébullition durant 5 heures
- Après 5 heures d'attaque enlever le petit entonnoir, le rincor d'un jet de pissette, et aller à sec
- Reprendre par 20cc d'acide sulfurique-N. Recouvrir d'un verre de montre et chauffer à 70° environ pour redissoudre les phosphates.

### II-Séparation du residu

- Quand la reprise est terminée, passer en fiole jaugée de 100cc à l'aide d'un jet de pissette(garnie d'acide Sulfurique-N). Laisser refroidir, puis completer le volume au trait de jauge, avec SO<sub>4</sub>H<sup>2</sup> N.
  - Filtrer"sur sec" en recueillant le filtrat dans des tubes de plastique. Jeter les premiers 20cc écoulés(rinçage de l'entonnoir et du tube), puis continuer de filtrer jusqu'à ce que le tube soit plein.  
Ne pas laver.
- Noter sur le tube le N° de l'échantillon.





GAMME D'ETALONNAGE	SOLS
	$P^{20}_5$ Total

La gamme est établie à partir des solutions suivantes ;

- Solution étalon à 1 mg/cc de  $P^{20}_5$
- Acide sulfurique  $\sim N$

Point de la gamme	Solution de $P^{20}_5$ à 1 mg/cc	Compléter avec $SO^{42}_H$ $\sim N$ à volume
0 $\%$ /cc	0 cc	1000 cc
1	0,5	500
2	1,0	500
4	2,0	500
8	4,0	500
10	5,0	500
15	7,5	500
20	20,0	1000

Sols

Attag. Direct. Anal. Gener. Fus. Alcal.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total

(colorimetrie du bleu de Mo du Technicon)

nom:

Visa:

nom:

Visa:

Transcrit

le.....

Serie:

Commence

le.....

Termine

le.....

Verifie

(Visa)

Releve

d'activite

☐

Nombre

d'echant<sup>ns</sup> = .....

N° Labo	Mise en solution		Colorimetrie				CALCULS					Observations	Tracé	Reglages Autoanalys		
	P.E g (a)	Ataque Altitration	Vol. Sol <sup>on</sup> cc (b)	dilution Aliq. cc (c)	Vol. cc (d)	prelev <sup>e</sup> Mat. n°	God. n°	Lecture (e)	$\frac{a \times 1000}{b}$ = f	$\frac{d}{c} = g$	$e \times g$ = h				h-blanc = k	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % $\frac{k}{f}$
106																
Blanc																

no

date

gamme

Pl. God. Teneur

20 %

15

10

8

4

2

1

0

20

Preleveur:

godets = 8

Vitesse = 40 cc

Manifold:

tube de prelev<sup>e</sup>:

pompage 504H<sup>2</sup>

sur entrée "Sols"

entrée 2<sup>e</sup> bobine

melange sur "S"

Sortit → bain-m.

Bain marie:

Bobine de dil<sup>on</sup>

1-colorimetre

3.bain marie

Colorimetre

filtres 660 m

diaphragme

Expansieur

Enregistreur

ligne de base

20 % cc = ~

Solutions utilisées

dilutions: 504H<sup>2</sup> N

reaction:

-acide sulfurique 1,65 N

-reactif sulfomolybdique

-acide ascorbique 10 g/l

Lavage: 504H<sup>2</sup> N

MODE OPERATOIRE	Sols - Roches ANALYSES GENERALES
	P Total Colorimétrie manuelle du Phospho molybdovanadate

### MISE EN SOLUTION

- sur attaque nitrique décrite au chapitre précédent
- sur solution de fusion alcaline.

### DEVELOPPEMENT de la COLORATION et PREPARATION de l'ETALON

Prélever, dans des bochers de 100cc, une aliquote de 20cc; ajouter 6cc d'acide perchlorique (avec une burette) et porter à ébullition jusqu'à décoloration complète. Laisser refroidir, passer en ballons jaugés de 100cc et ajouter dans l'ordre

- 10cc de métavanadate de sodium puis goutte à goutte et en agitant
- 10cc de molybdate de sodium.

Compléter le volume à 100cc avec de l'eau permutée; bien agiter.

De la même façon, préparer 2 ballons jaugés de 100cc marqués 0 et étalon dans lesquels on introduit :

- 6cc d'acide perchlorique
- dans le 0 = 30cc d'eau permutée
- dans l'étalon = 13cc très exactement mesurés (avec une burette de précision) de solution titrée à 100 /cc de  $P^{20}_5$  + 20cc eau permutée.

Agiter puis ajouter métavanadate et molybdate comme dans les échantillons.

Compléter le volume à 100cc avec de l'eau permutée; bien agiter.

Laisser reposer le tout  $\frac{1}{2}$  h., puis effectuer la colorimétrie.

### COLORIMETRIE

Mettre le spectrophotomètre en "chauffage" dès que la coloration a été développée. Régler -la longueur d'onde sur 400 m/<sup>u</sup>

-la sensibilité sur 4

-Utiliser des Cuves de 2 cm

-Cellule A.

### REGLAGE du 0

- Placer l'aiguille du grand cadran sur 0
- Placer dans le porte cuves les solutions 0 et étalon
- Mettre la Cuve 0 sur le trajet du rayon lumineux
- Régler le milliamperemètre sur 0 grâce aux boutons de réglage électrique (Volet tiré) et optique (Volet ouvert).

## ETALONNAGE DU SPECTROPHOTOMETRE

- Présenter alors la Cuve contenant l'étalon
- Ouvrir le volet; Tourner le bouton du "coin optique" jusqu'à régler le milliamperemètre sur 0.
- A ce moment, bloquer le bouton de commande du "coin optique" puis visser ou dévisser le bouton de réglage du grand cadran (derrière l'appareil) jusqu'à placer l'aiguille sur 100.

## CONTROLE - TARE

- Débloquent alors le bouton de commande du "coin optique", placer sur le trajet lumineux la Cuve 0, de la main gauche tourner vers l'avant le bouton de la tare "T".
- Manoeuvrer le bouton du "coin optique" pour équilibrer le millivoltmètre sur la position 0. Noter le chiffre du grand cadran: on doit obtenir  $57,5 \pm 1$  division. Si ce contrôle donnait un chiffre différent, refaire le tarage et éventuellement la solution - étalon.
- L'appareil est alors prêt pour les mesures.
- On laisse en place la Cuve de la solution 0 ce qui permet, toutes les 5 mesures, de vérifier la stabilité du 0.

## MESURES

- Placer l'échantillon dans la Cuve, essuyer bien soigneusement les faces transparentes et placer la Cuve sur le trajet du rayon lumineux. Ouvrir le volet; Manoeuvrer le bouton de commande du "coin optique" de façon à amener l'aiguille du milliamperemètre sur 0. Effectuer la lecture. Transcrire tous les résultats sur la feuille de travail.

## CALCULS

### Formule générale

$$\frac{P^{205}_{\text{en } \gamma} \text{ dans sol.}^{\text{on}} \text{ d'étalonnage} \times n \text{ divisions pour éch.}^{\text{on}} \times \text{Vol. Sol. attaque}}{N \text{ divisions pour étalon} \times \text{Vol. aliquote en cc} \times \text{P.E. en g} \times 10.000} = P^{205}_{\%}$$

N divisions pour étalon  $\times$  Vol. aliquote en cc  $\times$  P.E. en g  $\times$  10.000

### Dans les conditions habituelles

$$\text{Étalonnage} = 13 \text{ cc de Sol.}^{\text{on}} \text{ à } 100 \gamma/\text{cc de } P^{205}$$

étalonnage à 100 divisions

$$\text{P.E.} = 0,5 \text{ g Vol. Solution} = 150 \text{ cc}$$

$$\text{Vol. Aliquote} = 20 \text{ cc}$$

$$0,0195 \times n \text{ divisions} = P^{205}_{\%}$$

Si aliquote  $\neq$  de 20 cc

$$\frac{0,0195 \times 20 \times n \text{ divisions}}{\text{aliquote en cc}} = P^{205}_{\%}$$

PREPARATION des SOLUTIONS	ENGRAIS
	P par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien*

### REACTIF MAGNESIEN

- Dans un becher de 2 l., peser 400 g de chlorure de magnésium, puis 300 g de chlorure d'ammonium. Ajouter 1,500 l. d'eau distillée chaude; Neutraliser en ajoutant la quantité nécessaire d'ammoniaque concentré. Laisser reposer 1 h. Filtrer. Ajouter alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir une réaction acide; Passer en fiole jaugée de 2 l. et compléter avec de l'eau distillée. Bien agiter.

### AMMONIAQUE ~N /2

- Mélanger 180 cc d'ammoniaque concentré à 4,820 l d'eau distillée. Bien agiter.

### ROUGE de METHYLE

- Peser 100 mg de rouge de méthyle
- Dissoudre dans 300 cc d'alcool éthylique
- Ajouter ensuite 20<sup>0</sup> cc d'eau.

MODE	OPERATOIRE	ENGRAIS
		P
		précipitation du phosphate ammoniac-magnésien

Méthode classique pour l'analyse des engrais :

### I ATTAQUE

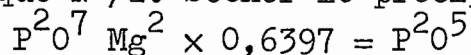
- 1g de produit séché à l'étuve, est attaqué dans un erlen par 30cc d'acide chlorhydrique et 6cc d'acide nitrique. Porter à ébullition; Quand l'attaque est terminée, diluer et filtrer.

### II 1ere PRECIPITATION

- Dans le filtrat, ajouter 30 g de citrate d'ammonium, puis 10 cc de réactif Magnésien. Neutraliser par l'ammoniaque concentré, puis ajouter 3 cc d'ammoniaque en excès. Amener à volume d'environ 250cc; Bien agiter en frottant énergiquement les parois du becher avec un agitateur terminé par un doigt de caoutchouc. Laisser reposer une nuit, puis filtrer. Laver avec de l'ammoniaque N /2.
- Redissoudre le précipité sur filtre par 50 cc environ d'acide chlorhydrique au 1/4, chaud. Bien laver le filtre.

### III 2e PRECIPITATION

- Dans le filtrat, ajouter 0,5 g d'acide citrique, puis 20 cc de réactif magnésien. Diluer à l'eau pour avoir un volume de 100 cc env., ajouter quelques gouttes de rouge de léthyle, puis de l'ammoniaque concentré jusqu'à virage au jaune (pH 6,0).
- Pour faciliter la précipitation, frotter énergiquement les parois du becher avec le bout d'un agitateur garni d'un doigt de caoutchouc. Laisser reposer une nuit. Filtrer, laver abondamment avec de l'ammoniaque N /2. Sécher le précipité à l'étuve puis calciner à 1000°:



## CHAPITRE IX

### CALCIUM - MAGNESIUM

Dans les solutions d'analyse générale ou d'attaque directe des échantillons, nous dosons ces éléments

- par complexométrie
- par photométrie d'absorption atomique

voir aussi, pour le dosage de ces éléments

- photométrie de flamme dans les " Bases Echangeables "  
(Chapitre I, 1ere partie de ce volume)
- colorimétrie au Technicon dans les solutions de "Capacité d'Echange" méthode valable uniquement pour Ca, en l'absence de Mg.  
(Chapitre I, 1ere partie de ce volume).
- photométrie de flamme dans les "Eaux"  
(Chapitre X ,1ere partie, Tome IV)
- complexométrie et absorption atomique dans les "Végétaux"  
(Chapitre IV, 2e partie, Tome IV).



GENERALITES	ANALYSES GENERALES
	CaO et MgO par Complexométrie

## I ELEMENTS GENANTS

En présence de quantités importantes de fer, on est obligé de séparer cet élément, son masquage par le cyanure de potassium n'est valable que pour de faibles teneurs.

Cette séparation est obtenue par précipitation du groupe Fer, Alumine, Titane et une partie du manganèse (les 2/3 environ) par l'ammoniaque.

Pour éviter un entraînement par adsorption de Ca Mg sur le précipité d'hydroxydes, on opère en présence d'un gros excès de chlorure d'ammonium; De plus le précipité est redissous puis précipité à nouveau dans les mêmes conditions. Les 2 solutions filtrées sont jointes.

Le dosage de la somme Ca+Mg à l'EDTA (sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tetracétique) n'offre pas de difficulté.

Par contre le dosage de Ca nécessite l'absence de sels ammoniacaux que l'on doit chasser par déplacement à la soude.

Enfin, on doit se souvenir que le titrage de la somme Ca+Mg n'est valable qu'à la condition d'avoir un rapport  $\frac{Mg}{Ca}$  suffisant. Si l'on craint une teneur trop faible en Mg, on a intérêt à  $\frac{Ca}{Mg}$  ajouter, avant le dosage, quelques mg de complexonate de Magnésium.

En présence de trop grande quantité de Mg, on risque une précipitation d'hydroxyde lors de l'ajustage à pH. Dans ce cas, il faut recommencer sur une prise d'essai plus faible.

Le manganèse gêne au-delà de 4 à 5%, le chrome également au-delà de 2%. Dans ces teneurs, il est absolument nécessaire de séparer ces éléments avant le dosage.

## II REPETABILITE

Voir à ce sujet les écarts types calculés pour les dosages dans les Cendres Végétales. (Tome IV, 2e partie, chapitre IV).

### III RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer une série de 10 dosages de Ca et Mg par jour, chaque série s'étalant sur 2 journées.

### IV PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DETERMINATIONS à cette cadence

<u>Produits</u>	5,5 kg chlorure d'ammonium
	15 l acide chlorhydrique
	10 l ammoniacque
	5 kg soude caustique en pastilles
	0,5 kg potasse caustique en pastilles
	16 l triethanolamine
	0,25kg chlorure de sodium
	0,60kg Cyanure de potassium
	2,5 kg sulfate ferreux technique
	1,2 g réactif de Patton et Reeder
	1,2 g noir ériochrome T
	2300 filtres sans cendres Ø125mm filtration rapide (Durieux bande rouge ou Schleicher & Schull bande noire n° 589/1)
	4 rouleaux papier indicateur pH 4,5 à 7,5
	4 " " " " 9,5 à 13,0
	4 " " " " 6,5 à 10,0
<u>Matériel</u>	26 bechers de 250 cc forme basse
	26 bechers de 600 cc forme basse
	26 fioles cylindro-coniques 250 cc
	6 m baguette de verre pour agitateurs Ø 6 mm
	13 entonnoirs verre tige courte Ø 70 mm
	26 fioles jaugées 150 cc
	200g billes de verre Ø 4 mm
	1 jerrican plastique de 20 l.

Préparation des solutions	ANALYSES GENERALES
	CaO MgO par complexométrie

### TRIETHANOLAMINE a 50 %

- Mesurer avec une éprouvette de 500 , 500 cc de triethanolamine et les passer dans un ballon de 1 l. Rincer plusieurs fois l'éprouvette à l'eau permutée et passer l'eau de rinçage dans le ballon. Compléter avec de l'eau permutée, bien agiter. Conserver en flacon de verre jaune.

### POTASSE 3 N

- Peser 84 g de potasse caustique (pastilles), les mettre dans un becher de 1 l. placé dans un bain refroidisseur. Ajouter lentement et en agitant constamment les pastilles, 500 cc d'eau permutée. Laisser bien refroidir; passer en pissette de plastique.

### LESSIVE DE SOUDE à 40 %

- Peser 400 g de soude caustique (pastilles) dans un becher de 2 l. placé dans un bain refroidisseur. Ajouter lentement en agitant constamment les pastilles, 1 l. d'eau permutée. Laisser bien refroidir. Conserver en flacon de plastique.

### REACTIF DE PATTON ET REEDER

- Peser, dans un petit mortier de porcelaine, 50 g de Chlorure de sodium (séché à l'étuve à 105°)
- Pesser ensuite 50 mg de réactif de Patton et Reeder [acide (hydroxy-2 sulfo-4 naphtylazo-1) -1 hydroxy-2 naphthoïque-3]
- Broyer pour bien homogénéiser
- Conserver en boîte de plastique dans un dessiccateur.

### TAMPON MAGNESIUM

- dans un becher de 5 l.  
peser 125 g de chlorure d'ammonium

.../...

Mesurer 1,25<sup>0</sup> l. d'ammoniaque concentré  
1,250 l. de triethanolamine  
2 l. d'eau permutée

- bien agiter pour dissoudre; passer en ballon de 5 l.  
Compléter le volume à 5 l. avec de l'eau permutée. Bien agiter.

#### CYANURE DE POTASSIUM

Produit extrêmement dangereux à manipuler avec beaucoup de précautions

- Peser 5g de cyanure de Potassium dans un becher de 250 cc, ajouter 80 cc d'eau permutée. Faire dissoudre à froid. Passer en fiole jaugée de 10<sup>0</sup> cc. Compléter le volume à l'eau permutée. Bien agiter. Conserver en flacon plastique bien bouché et étiqueté en rouge " POISON VIOLENT "

#### NOIR ERIOCHROME T

Dans un petit mortier de porcelaine,

- peser 50 mg de noir ériochrome T  
50 g de chlorure de sodium (séché à l'étuve à 105°)
- broyer pour bien homogénéiser
- placer dans une boîte de plastique et conserver en dessiccateur

#### DENATURATION DES SOLUTIONS CYANUREES

Dans un jerrican de 20 l., bouchant bien, placer 20 g de sulfate ferreux. Quand les dosages de la somme CaO + MgO sont terminés, verser les solutions contenant du cyanure dans ce jerrican. Bien boucher, agiter.

Quand le jerrican est aux 3/4 plein, on le vide au dehors.

#### COMPLEXON N/50

Voir préparation et contrôle au chapitre " Solutions titrées "

Mode Opératoire	ANALYSES GENERALES
	CaO      MgO par complexométrie

## I SEPARATION DES HYDROXYDES de Fe et Al

- Prélever très exactement, à la pipette, 50 cc de solution d'attaque.
- Les placer dans un becher de 250 cc forme basse. Ajouter 1 g environ de chlorure d'ammonium. Mettre un agitateur droit.
- Tiédir sur bain sable à 60° environ.
- Ajouter de l'ammoniaque au 1/2 ( contenu dans une pissette en plastique de 500 cc ) en agitant constamment jusqu'à précipitation des hydroxydes.
- Chauffer la solution à ébullition et l'y maintenir jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ne soit plus perceptible.
- Filtrer sur papier rouge ( Durieux ) ou noir n° 589/1 ( Schleicher et Schüll ). Laver abondamment avec une solution bouillante de Chlorure d'ammonium à 10 g/l.
- La solution filtrée est mise à évaporer.
- Le précipité et le papier filtre sont placés dans le becher de 250 cc ayant servi à la 1ere précipitation.
- Ajouter 50 cc d'eau et 5 cc d'acide chlorhydrique concentré, bien agiter avec une tige de verre, en déchiquetant le papier. Quand tout le précipité est redissous, ajouter 1 g environ de Chlorure d'Ammonium, faire dissoudre, chauffer à 60° environ et précipiter une nouvelle fois les hydroxydes de Fer et Aluminium en ajoutant de l'ammoniaque au 1/2 jusqu'à précipitation complète.
- Chauffer la solution à ébullition et l'y maintenir jusqu'à ne plus percevoir d'odeur d'ammoniaque.
- Filtrer sur papier rouge ( Durieux ) ou noir ( Schleicher et Schüll ). Laver abondamment avec une solution bouillante de chlorure d'ammonium à 10 g/l.
- La solution filtrée est jointe à la 1ere qui était en cours d'évaporation.
- Concentrer suffisamment pour pouvoir mettre en fiole jaugée de 150 cc.
- Laisser refroidir. Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.
- Noter sur la feuille d'analyses le volume du prélèvement et le volume de solution obtenue;

## II DOSAGE DE CaO

- Préléver, avec une pipette, 50 cc de solution ci-dessus et les placer dans une fiole cylindro-conique de 250 cc.
- Ajouter 10 cc de lessive de Soude à 40 % et quelques billes de verre. Tracer un trait au niveau supérieur du liquide.

.../...

- Porter à ébullition et l'y maintenir jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus l'odeur d'ammoniacque ( 15 minutes généralement ) . Ajouter de temps à autre de l'eau chaude pour compenser l'évaporation et maintenir le volume au trait marqué.
- Laisser bien refroidir, puis ajouter lentement de l'acide chlorhydrique concentré, en agitant jusqu'à ce que la solution soit légèrement acide ( opérer des touches au papier pH universel jusqu'à obtenir un pH inférieur à 7 ). Laisser bien refroidir.
- Ajouter alors 5 cc de triethanolamine à 50 %. Bien agiter.
- Ajouter ensuite, goutte à goutte de la potasse 3 N jusqu'à ce que le pH atteigne 13 ( suivre l'opération en faisant des touches fréquentes au papier indicateur ) .
- Ajouter un peu de réactif de Patton et Reeder. En présence de calcium, la solution deveint rose.
- Titrer avec une solution de complexon N/50 jusqu'à virage du rose au bleu-vert.
- Noter sur la feuille d'analyses le volume de la prise d'essai ( aliquote ) et le volume de complexon versé.

#### ATTENTION

Lorsqu'on ajoute la potasse 3 N, il peut se produire un précipité qui ne disparaît pas ( abondance de Mg ). Dans ce cas, arrêter le dosage et prévenir le Chef de Laboratoire.

### III DOSAGE DE CaO + MgO

- Prélever, avec une pipette, 50 cc de solution débarrassée des hydroxydes de Fe et Al, et les placer dans une fiole cylindro-conique de 250 cc.
  - Ajouter goutte à goutte du " tampon magnésium " jusqu'à obtenir un pH compris entre 9 et 10 ( vérifier par des touches au papier indicateur ).
  - Ajouter alors 30 cc de " tampon magnésium " mesurés avec une éprouvette.
  - Ajouter ensuite 5 cc de solution de Cyanure de potassium à 10 %.
- ATTENTION : cette solution est un poison extrêmement dangereux, mesurer avec une éprouvette que l'on rince ensuite dans un évier où il n'y a pas d'acide. Le contact de cette solution avec les yeux ou avec une plaie peut être mortel.
- Ajouter un peu de " noir ériochrome T " et titrer avec une solution de complexon N/50 jusqu'à virage du bleu au vert.
  - Avant la fin du virage, quand la solution commence de changer de couleur, ajouter 10 cc d'ammoniacque concentrée. Les dernières gouttes de complexon doivent être ajoutées très lentement.
  - Après le dosage, verser les solutions dans une bombonne de "Dénaturation", jamais dans l'évier, puis se laver les mains soigneusement.

#### ATTENTION

Si la solution prend, en cours de dosage, une teinte marron ( présence de Mn ), arrêter le dosage et prévenir le Chef de Laboratoire.

### IV CALCULS Se reporter à la feuille d'analyse.

Attaques triacides fusions alcalines

Opérateur

Nom :

Yisda :

Transcrip

1/e

# Série

# Commence

**Terminé**

Verifie

(Visa)

Relevé  
d'activité

Nombre

d'échantillons:

**CaO - MgO**  
**Complexometrie**

[illegible]

SOLUTIONS d'ETALONNAGE	ANALYSES GENERALES
	CaO - MgO
	Absorption atomique

On part des solutions suivantes :

Ca 1 mg/cc milieu HCl 1%

Mg 1 mg/cc milieu HCl 1%

Solution de Lanthane 100 g/l milieu HCl 1%

Préparer 5 fioles jaugées de 500 cc et 2 fioles jougées de 1l.

Teneur %/cc! CaO et MgO!	n cc Ca 1 mg/cc!	n cc Mg 1 mg/cc!	Sol <sup>on</sup> Lanthane 100 g/l	HCl 1/4	
0	0	0	200 cc	32	Compléter
2	0,7	0,6	100	16	le volume
6	2,15	1,8	100	16	au trait de
10	3,55	3,0	100	16	jauge avec
15	5,35	4,5	100	16	eau permutée
20	7,15	6,0	100	16	
30	21,45	18	200	30	



**A-104**

## CHAPITRE X

### SODIUM - POTASSIUM

Nous dosons ces éléments par photométrie de flamme :

- soit sur les solutions d'attaque triacide ( les solutions étalons sont établies en conséquence)
- soit sur des attaques directes fluo-perchloriques ou fluo-sulfuriques.

voir aussi pour le dosage de ces éléments :

- "Bases Echangeables "  
(Chapitre I, 1ere partie, de ce volume)
- "Bases Totales"  
(Chapitre I, 2e partie de ce volume)
- "Eaux"  
(Chapitre X , 1ere partie, Tome IV)
- "Végétaux"  
(Chapitre V ,2e partie ,Tome IV)

SOLUTIONS d'ETALONNAGE	ANALYSES GENERALES
	Na - K Photonétrie de flamme sur Solutions d'attaques Triacides

## I SOLUTION de FOND

Dans un becher de 600 cc ,peser

- 840 mg de fer pur en poudre
- 600 mg d'aluminium en copeaux
- mouiller avec un peu d'eau permutée, couvrir d'un verre de montre
- par le bec du becher, introduire, par petites fractions et en agitant, un mélange composé de 40 cc d'acide sulfurique concentré et 60 cc d'acide nitrique concentré.
- quand l'attaque est calmée, ajouter 50 cc d'acide chlorhydrique
- quand toute l'attaque du métal est terminée, enlever le verre de montre, le rincer d'un jet de pissette et chauffer sur bain sable jusqu'à fumées blanches sulfuriques; poursuivre jusqu'à être entièrement à sec.
- reprendre par 40 cc d'acide chlorhydrique; diluer à l'eau permutée; couvrir d'un verre de montre et chauffer à douce température jusqu'à avoir une solution bien limpide.
- après refroidissement, passer en fiole jaugée de 1 l., compléter au volume avec de l'acide chlorhydrique à 10%. Bien agiter.

## II CONFECTION des SOLUTIONS d'ETALONNAGE

Préparer une fiole jaugée de 500 cc et une de 1000 cc.

### a/ Solution 0 X/cc Na - K

Remplir la fiole jaugée de 500 cc avec la "solution de fond"

Compléter à 1 l. avec de l'eau permutée, la "solution de fond" restant dans la fiole de 1l. Cela constitue la "Solution d'étalonnage 0 X/cc".

### b/ Solution 25 X/cc Na et 25 X/cc K

Les 500 cc de "solution de fond" prélevés au paragraphe ci-dessus, sont passés en fiole jaugée de 1000 cc.

Ajouter , mesurés avec une pipette, 25 cc de "Solution Etalon à 1 mg/cc de Na" et 25 cc de "Solution Etalon à 1 mg/cc de K". Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Conserver ces 2 solutions en flacons de plastique.

$$Na_2O - K_2O$$
$$N_{om} =$$

विशेष

Le:

Commence

## Termine

Verificá  
(Visa)

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'Echan<sup>ons</sup> =

204

## CHAPITRE XI

### PERTE AU FEU

Cette détermination est effectuée par calcination durant 2 h. à 1000° de l'échantillon, préalablement séché à 105°.

La perte au feu représente :

- le départ de l'eau de constitution (voir son dosage, Chapitre ,  
Tome II)
- le départ des matières organiques
- le départ de  $\text{CO}^2$  (voir son dosage, Chapitre suivant)

En cas de présence de Fer ferreux, elle est minorée de l'oxygène fixé par le passage à l'état ferrique de  $\text{Fe}^{++}$  ci.

En cas de forte teneur en Manganèse, il faut penser qu'une partie au moins de celui-ci risque d'être sous forme de pyrolusite  $\text{MnO}^2$  qui, par calcination, se transforme en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , perdant une partie de son oxygène ce qui fausse la détermination.

MODE OPERATOIRE	ANALYSES GENERALES
	Perte au feu

- On utilise des nacelles de quartz ou des creusets de porcelaine, préalablement séchés à l'étuve à 105°.
- L'échantillon à analyser a été également séché durant 24 h à 105°
- Après refroidissement d'une  $\frac{1}{2}$  heure en dessiccateur :
  - tarer la nacelle
  - y peser 2 g d'échantillon
- les nacelles sont placées en fin de journée dans un four à moufle froid. Brancher la pendule.-contact.
- A 22 h., le four se met en route, il est réglé automatiquement et en 5 h. de chauffage atteint 1000°. Après 2 h. à cette température l'horloge-contact arrête le four qui se refroidit lentement pour atteindre 300° vers 8 h. du matin. A ce moment, on peut aisément retirer les nacelles du four sans craindre d'avoir refixé eau ni  $\text{CO}^2$ .
- De crainte d'un éventuel ecaillage des nacelles, celles-ci sont pesées puis l'échantillon est vidé, la nacelle soigneusement nettoyée au pinceau puis tarée à nouveau.

Analyses Generales		Operateur:		Transcrit	Serie:
Attaques Triacides	Fusions Alcalines	Nom:	Visa:	le	
Perte au feu		Commencee le	Terminee le	Verifie (Visa)	Relere d'activite <input type="checkbox"/> Nombre d'echant <sup>ons</sup> :

[illegible]

267





Cet élément est dosé sous forme de CO<sup>2</sup>

- à l'appareil de Schroedter pour les faibles teneurs
- au calcinètre Bernard pour les teneurs élevées.

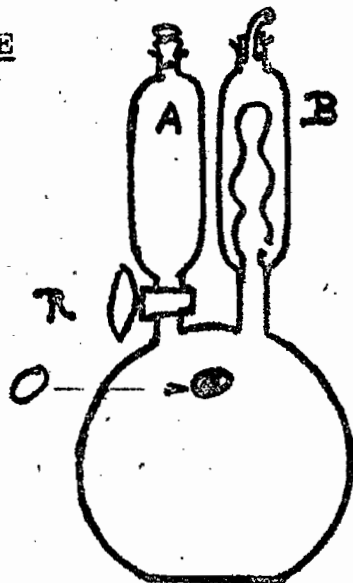
voir également à ce sujet, dans la 1ere partie de ce volume, Chapitre I " Bases Echangeables ", le dosage de cet anion dans les "Sels Solubles" par fixation , sous forme de carbonate de baryum, du CO<sup>2</sup> déplacé, puis sa transformation en sulfate.

MODE OPERATOIRE	SOLS et ROCHES
	CO <sup>2</sup> (appareil de SCHROEDTER)

## I - PRISE D'ESSAI

- Sécher l'appareil à l'étuve à 105° avec tous ses bouchons
- Laisser refroidir, robinet "R" ouvert, en dessiccateur
- Peser l'appareil vide, noter le poids dans la colonne (a) de la feuille de travail
- Introduire par l'ouverture "O" la prise d'essai (séchée à 105°)  
(200 mg pour les calcaires purs, 1 à 5 g pour les sols)
- Peser à nouveau (après avoir remis le bouchon)  
inscrire le poids dans la colonne (b) de la feuille de travail

## II - ATTAQUE



- Fermer le robinet "R"
- Garnir l'ampoule "A" d'acide sulfurique au 1/2 jusqu'à environ 5 mm du bouchon - boucher
- Enlever le bouchon "O"
- Garnir l'ampoule "B" d'acide sulfurique concentré au 1/3 de la hauteur environ - boucher avec le bouchon/tubulure - et le ballon avec le bouchon "O" -
- Peser l'appareil ainsi garni et noter le poids dans la colonne (c) de la feuille de travail
- Déboucher l'ampoule "A", ouvrir le robinet "R" pour laisser couler, lentement et en agitant sans cesse, l'acide au 1/2 dans

- le ballon - fermer le robinet "R" en laissant au-dessus environ 0,5 cc d'acide non écoulé - reboucher l'ampoule "A"
- Quand l'effervescence est terminée, chauffer progressivement sur bain sable jusqu'à atteindre presque l'ébullition
  - A ce moment descendre l'appareil du bain sable et, aussitôt, déboucher l'ampoule "A" et ouvrir le robinet R - Laisser refroidir à l'air ambiant -
  - Peser l'appareil refroidi (l'ampoule A étant rebouchée) -

Sols - Roches	Opérateur =			Transcrits	
	Nom :	Visa		le - - - - -	
CO <sub>2</sub> Gravimétrie par appareil de Schroedter	Commence le - - - - -	Termine le - - - - -	Vérifié (Visa)	Relève d'activité <input type="checkbox"/>	nombre d'actions =

[illegible]

● ●

MODE OPERATOIRE	SOLS - ROCHES
	CO <sup>2</sup> Mesure au <del>Calc</del> alimètre Bernard

## I. - PRINCIPE

Le calcaire est attaqué par l'acide chlorhydrique. le CO<sup>2</sup> dégagé est recueilli dans un tube gradué et mesuré par déplacement d'un égal volume d'eau (saturée de Chlorure de Sodium pour réduire la solubilité de CO<sup>2</sup>) .

Afin d'éviter toutes corrections de température et de pression, on étalonne l'appareil, dans les conditions des mesures, avec une quantité exactement connue de CO<sup>3</sup>Ca chimiquement pur.

## II - TARAGE : DE L'APPAREIL

- Remplir l'ampoule-reservoir avec une solution saturée de chlorure de sodium
- Peser 0,300 g de carbonate de calcium pur (séché préalablement 24 h. à 105°), dans un erlen "pour calcimètre".
- Remplir à moitié un tube à essai "pour calcimètre" avec de l'acide chlorhydrique au 1/3. bien essuyer les parois extérieures pour éviter d'avoir une seule goutte d'acide en dehors du tube.
- Tourner le robinet à deux voies du calcimètre de façon telle que le tube mesureur soit en communication avec la tubulure du bouchon. En réglant la hauteur de l'ampoule-réservoir, faire affleurer le niveau du liquide dans l'ampoule et dans le tube, au trait 0 du calcimètre.
- Faire alors effectuer un demi-tour au robinet à deux voies de façon à fermer la communication avec le tube mesureur et à ouvrir le passage de la tubulure du bouchon à l'atmosphère.
- Introduire avec précaution le tube contenant l'acide chlorhydrique dans l'erlen meyers où se trouve la prise d'essai en veillant à ce que le tube ne se renverse pas - bien enfoncer le bouchon.

Attention : pendant toutes les opérations tenir l'erlen par le goulot, avec le bout des doigts. ne jamais le tenir à pleine main ce qui pourrait modifier sa température

- Faire effectuer un demi-tour au robinet à deux voies de façon à faire communiquer l'erlen et le tube mesureur.

- Incliner l'erlen de façon à renverser le contenu du tube sur la prise d'essai
- Agiter légèrement - poser l'erlen sur le socle de l'appareil -
- Attendre deux minutes pour que l'ensemble ait pris son équilibre.
- En réglant la hauteur de l'ampoule-réservoir, amener le liquide à même hauteur dans l'ampoule et tube mesureur - noter le volume correspondant sur ce dernier.
- Placer un thermomètre à proximité du calcimètre, le réservoir ne touchant ni la pailleasse ni l'appareil - noter la température ambiante
- dans les conditions habituelles, pour 0,300 g de carbonate de Calcium le volume de gaz carbonique mesuré doit être compris entre 65 et 76 cc. Si le chiffre trouvé est plus petit que 65 ou plus grand que 76, recommencer l'essai.
- Pour les opérations suivantes il n'est pas nécessaire de noter la température.

### III - DETERMINATIONS -

- Opérer de la même façon avec les erlens contenant les prises d'essai des échantillons - opérer tout d'abord sur 2 g de matière.
- Si le volume mesuré est plus petit que 2 cc, recommencer avec une prise d'essai plus importante et en mouillant la prise d'essai avec un peu d'eau distillée.
- Si le volume mesuré est plus grand que 75 cc, recommencer l'opération sur une prise d'essai plus faible.

### IV - CALCULS

Teneurs  $\text{CO}_3\text{Ca}$  %

Titre  $\text{CO}_3\text{Ca}$  =  $\frac{\text{P E } \text{CO}_3\text{Ca en mg}}{n^{\text{cc}} \text{ mesuré pour tarage}}$

Teneur  $\text{CO}_3\text{Ca}$  % =  $\frac{n^{\text{cc}} \text{ mesuré pour éch}^{\text{on}} \times \text{titre } \text{CO}_3\text{Ca}}{\text{P E en g de l'éch}^{\text{on}} \times 10}$

Teneur  $\text{CO}_2$  % = Teneur  $\text{CO}_3\text{Ca} \times 0,12$

## CHAPITRE XIII

### SOUFRE

Nous rencontrons cet élément

- sous forme de sulfate
- sous forme de sulfure ou de combinaisons organiques

Nous dosons généralement

- le soufre sulfate
- le soufre total après peroxydation

Dans les 2 cas, ce dosage peut faire l'objet

- soit, d'un dosage gravimétrique  
d'une mesure
- soit/ de turbidité du sulfate de baryum

L'on pourrait également appliquer aux sols et roches

- le dosage du soufre sulfure dans les eaux par colorimétrie à la  
dinitétyl-paraphénylène-diamine (voir/Tome IV, 1<sup>e</sup> partie, Chapitre IV)  
méthode

Voir également à ce sujet :

soufre dans les Végétaux (Tome IV, 2<sup>e</sup> partie, Chapitre VII)

soufre dans les eaux (Tome IV, 1<sup>e</sup> partie, Chapitre IV)

soufre dans les Sels Solubles (Tome III, 1<sup>e</sup> partie, Chapitre I)

PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS et ROCHES
	S TOTAL par Turbidimétrie et par Gravinétrie

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10%

- 100 cc d'acide chlorhydrique pur sont placés dans un ballon jaugé de 1 l.
- Compléter le volume avec de l'eau permutée bouillie; bien agiter.
- Conserver en flacon de verre jaune.

#### CHLORURE de BARYUM STABILISÉ

- Peser, dans un becher de 400 cc, 10 g de chlorure de baryum
- Dissoudre à l'eau permutée bouillie
- Ajouter 10 cc d'acide chlorhydrique concentré
- Passer en fiole jaugée de 1 l.
- Ajouter 20 cc de "Tween 20".
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée bouillie
- Bien agiter.

#### CHLORURE de BARYUM à 10%

- Peser 100 g de chlorure de baryum
- Dissoudre à l'eau permutée
- Compléter le volume à 1 l.

MODE OPERATOIRE	SOLS - ROCHES MINERAUX
	S Total par précipitation du sulfate de baryum

### MISE EN SOLUTION

- peser 0,5 à 5 g d'échantillon selon la teneur présumée
- ajouter  $\frac{1}{2}$  g environ de chlorate de potassium puis ajouter progressivement 20 cc d'acide nitrique. Couvrir d'un verre de montre et chauffer légèrement sur bain de sable
- Lorsque l'attaque semble complète, retirer le verre de montre après l'avoir rincé d'un jet de pissette et évaporer lentement jusqu'à consistance sirupeuse.
- Laisser refroidir, reprendre alors par 10 cc d'acide chlorhydrique et évaporer à sec.
- reprendre par 10 cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ , couvrir d'un verre de montre et chauffer modérément jusqu'à redissolution des sels
- filtrer, laver avec l'acide chlorhydrique à 5%

L'on peut alors :

- pour les faibles teneurs = faire une mesure par turbidimétrie du  $\text{SO}^4\text{Ba}$
- pour les teneurs plus élevées = effectuer la gravimétrie de  $\text{SO}^4\text{Ba}$



## FAIBLES TENEURS = TURBIDIMETRIE du SULFATE de BARYUM

- passer la solution filtrée en fioles jaugées de 10<sup>0</sup> cc; Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée.
- utiliser pour ces mesures les feuilles de travail " SO<sup>4--</sup> dans les végétaux ".

### TURBIDIMETRIE

Ces mesures nécessitent le travail simultané de 2 opérateurs.

#### 1 - PLANIFICATION DES OPERATIONS

On dispose d'un réveil sur lequel les indications des minutes ont été repérées en rouge pour les nombres pairs et en noir pour les nombres impairs; de plus, les temps 54 min. et 57 min. portent un repère vert.

A partir de la 1<sup>ère</sup> feuille d'échantillons à analyser, on garnit de la façon suivante le tableau "Photométrie" :

PHOTOMETRIE

	Fin d'agitation h			+ 15 minutes h		
1 <sup>er</sup> échantillon	1	1	12	1	1	27
2 <sup>e</sup> échantillon	1	1	14	1	1	29
3 <sup>e</sup> échantillon	1	1	16	1	1	31
etc .....	!	!	!	!	!	!

De cette façon, à chaque repère rouge, un opérateur finit d'agiter un échantillon ( selon sa rapidité, il a commencé l'adjonction de réactifs 20 ou 30 secondes avant ) et à chaque repère noir, un 2<sup>e</sup> opérateur effectue une mesure photométrique.

En raison du temps nécessaire au réglage du "0 et du 100" sur le photomètre, les 2 premiers points de la gamme sont effectués avec un écart de 3 minutes.

Si pour une raison quelconque un retard était pris, l'échantillon est sauté et l'on continue selon le plan de travail établi.

Les échantillons sautés sont repris en fin de série; il en est de même pour les échantillons de trop forte ou trop faible teneur qui

seront refaits sur des prises d'essai différentes.

2 - Mettre le spectrophotomètre " en chauffage "

3 - PREPARATION de la GAMME

Dans des fioles jaugées de 50 cc, introduire les quantités suivantes d'eau distillée (mesurée avec une éprouvette) et de solution étalon de  $\text{SO}_4^{4-}$  (mesurée très exactement avec une burette de précision).

Fiole	Eau distillée	Sol <sup>on</sup> $\text{SO}_4^{4-}$ 100 $\gamma$ /cc	Teneurs $\text{SO}_4^{4-}$ en $\gamma$ /cc
O	40 cc	0 cc	0 $\gamma$ /cc
A	39 cc	1 cc	2 "
B	37 cc	3 cc	6 "
C	35 cc	5 cc	10 "
D	33 cc	7 cc	14 "
E	32 cc	8 cc	16 "
F	31 cc	9 cc	18 "
G	30 cc	10 cc	20 "

4 - PRELEVEMENT des ECHANTILLONS

Prélever une aliquote de chaque échantillon et la placer dans des fioles jaugées de 50 cc numérotées.

Aligner ces fioles sur la paillasse, à la suite de celles renfermant la gamme.

5 - DEVELOPPEMENT de la TURBIDIMETRIE

- Régler le réveil sur 12h53

- Quand l'aiguille des secondes arrive sur 30 ou 40 (selon la rapidité du manipulateur):

a/ verser dans la fiole jaugée " 0  $\gamma$ /cc " :

- 2,5cc d'acide chlorhydrique à 10% (burette)

- 5cc de solution stabilisée de chlorure de baryum (burette)

- compléter le volume à 50cc avec de l'eau bidistillée

- boucher la fiole

- agiter énergiquement 20 fois

- poser sur la paillasse

à ce moment le réveil doit indiquer 12h54 (1er repère vert)

- b/ La 2ième opération, fiole "20  $\gamma$ /cc" est opérée 3 minutes après et se termine à 12h57 (2e repère vert).
- c/ Les opérations suivantes se déroulent toutes les 2 minutes selon le tableau de travail.

## 6 - TURBIDIMETRIE

Régler l'appareil selon les indications de la feuille de travail

- a/ Lorsque le réveil indique 1h09
- saisir la fiole marquée "0  $\gamma$ /cc"
  - l'agiter énergiquement 5 fois
  - passer dans une cuve de 4 cm
  - régler le "0" du spectrophotomètre sur cette solution
- b/ Lorsque le réveil indique 1h12
- saisir la fiole marquée "20  $\gamma$ /cc"
  - l'agiter énergiquement 5 fois
  - passer la solution en cuve de 4
  - régler le "100" du spectrophotomètre sur cette solution
- c/ Lorsque le réveil indique 1h15
- agiter et opérer la mesure de la solution "18  $\gamma$ /cc".

A partir de là, opérer une mesure toutes les 2 minutes à chaque fois que l'aiguille des minutes est sur un repère noir. Les échantillons sont passés à la suite des points de la gamme.

## 7 - CAS des SOLUTIONS COLOREES

- Après que les mesures aient été faites, reprélever la même quantité de solution dans une fiole jaugée de 50 cc.
- Ajouter 2,5cc d'acide chlorhydrique à 20%.
- N'e pas ajouter de chlorure de baryum stabilisé
- Compléter le volume à 50 cc avec de l'eau permutée.
- Boucher les fioles
- Agiter énergiquement 20 fois
- Laisser reposer 15 minutes
- Agiter à nouveau 5 fois
- Opérer aussitôt la mesure au photomètre
- Noter le résultat de la mesure dans la colonne "Témoin".

TENEURS ELEVEES = GRAVIMETRIE du SULFATE de BARYUM

- porter la solution filtrée à l'ébullition
- chauffer à ébullition un petit becher contenant 20 cc de solution de chlorure de baryum à 10%
- verser alors, goutte à goutte, la solution de chlorure de baryum dans la solution d'analyse, en maintenant le chauffage de façon à ne pas arrêter l'ébullition que l'on prolonge encore 10 minutes.
- laisser déposer et refroidir
- filtrer sur papier sans cendres à bande bleue. Laver soigneusement avec de l'eau chaude additionnée de 5 cc d'acide chlorhydrique
- calciner et peser le sulfate de baryum obtenu

$$\text{SO}^4 \text{Ba} \times 0,1374 = \text{S}$$

MODE OPERATOIRE	SOLS - ROCHES MINERAUX
	SO <sup>4</sup>

### I ATTAQUE

- peser 1 à 5 g d'échantillon selon teneur présumée dans un becher de 400 cc
- ajouter 50 cc d'acide chlorhydrique à 10%
- couvrir d'un verre de montre
- chauffer à ébullition et y maintenir 10 minutes
- filtrer aussitôt, laver.

### II FAIBLES TENEURS = TURBIDIMETRIE du SULFATE de BARYUM

Se reporter au paragraphe correspondant pour le dosage du soufre Total ( pages précédentes ).

### III TENEURS ELEVEES = GRAVIMETRIE du SULFATE de BARYUM

Se reporter au paragraphe correspondant pour le dosage du soufre Total ( pages précédentes ).

## Troisième Partie

### Matières Organiques des Sols

---

- CHAPITRE I = Azote
- total
  - minéral (  $\text{NH}^3$  et  $\text{NO}^3$  )
  - minéralisable
- CHAPITRE II = Carbone
- méthode Walkley et Black
  - méthode Anne
- CHAPITRE III = Matières Humiques
- par extraction au pyrophosphate
  - par extraction à l'acide phosphorique  
et à la soude
- CHAPITRE IV = Séparations des acides Humiques
- par électrophorèse

## CHAPITRE I

### AZOTE

L'azote Total est dosé après minéralisation de Kjeldahl :

- soit par déplacement de  $\text{NH}_3$  par la soude sous courant de vapeur d'eau et titrage acidimétrique
- soit par colorimétrie du bleu d'indo-phénol au Technicon (réaction de Berthelot)

L'azote Minéral ( nitrique et ammoniacal)

Après extraction au KCl à 10 % on peut :

- soit doser l'azote total extrait
- soit doser les formes  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_3$

Les solutions ne sont pas "stabilisées" au Toluène ou à l'acide Trichloracétique , mais les dosages sont effectués aussitôt.

L'azote Minéralisable

Un 2e dosage d'azote minéral est fait après une incubation de 1 mois : l'azote minéral est la différence entre les teneurs avant et après incubation.

GENERALITES	S O L S
	N Total Méthode de Kjeldahl

## I - PRINCIPE

L'azote des composés minéraux et organiques est transformée en sulfate d'ammoniaque au cours d'une attaque oxydante à l'acide sulfurique et en présence d'un catalyseur au Sélénium-Cuivre (le Se permet une attaque plus rapide que Hg). En présence de nitrates, on opère une réduction préalable de 24 h. à l'acide sulfophénique.

On ajoute, au catalyseur, du sulfate de Potasse qui permet d'obtenir une température d'attaque plus élevée.

L'ammoniaque du sulfate ainsi obtenu est ensuite déplacée par distillation en présence d'un excès de lessive alcaline, recueilli dans une solution d'acide borique et finalement titré par acidimétrie en présence de réactif de Tashiro (mélange de bleu de méthylène et rouge de méthyle) qui donne un virage très net du Vert au Rouge Violacé.

## II - PRECISION

$\pm 0,1 \text{ ‰}$

## III - RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 20 dosages complets par jour.

## IV - PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE

### Produits

2,500 Kg	Sulfate de Potassium	RP
250 g	Sulfate de Cuivre	RP
125 g	Sélénium en poudre	RP
60 kg	Soude en pastilles	RP
6 kg	Acide Borique	
40 kg	Acide Sulfurique	RP pour toxicologie
0,5 g	Bleu de Méthylène	
0,5 g	Rouge de Méthyle	
0,250 l.	Alcool éthylique	
25 l.	Solution titrée d'acide sulfurique	N/50
2,5 l.	Solution titrée de Sulfate d'Ammonium	N/50

.../...



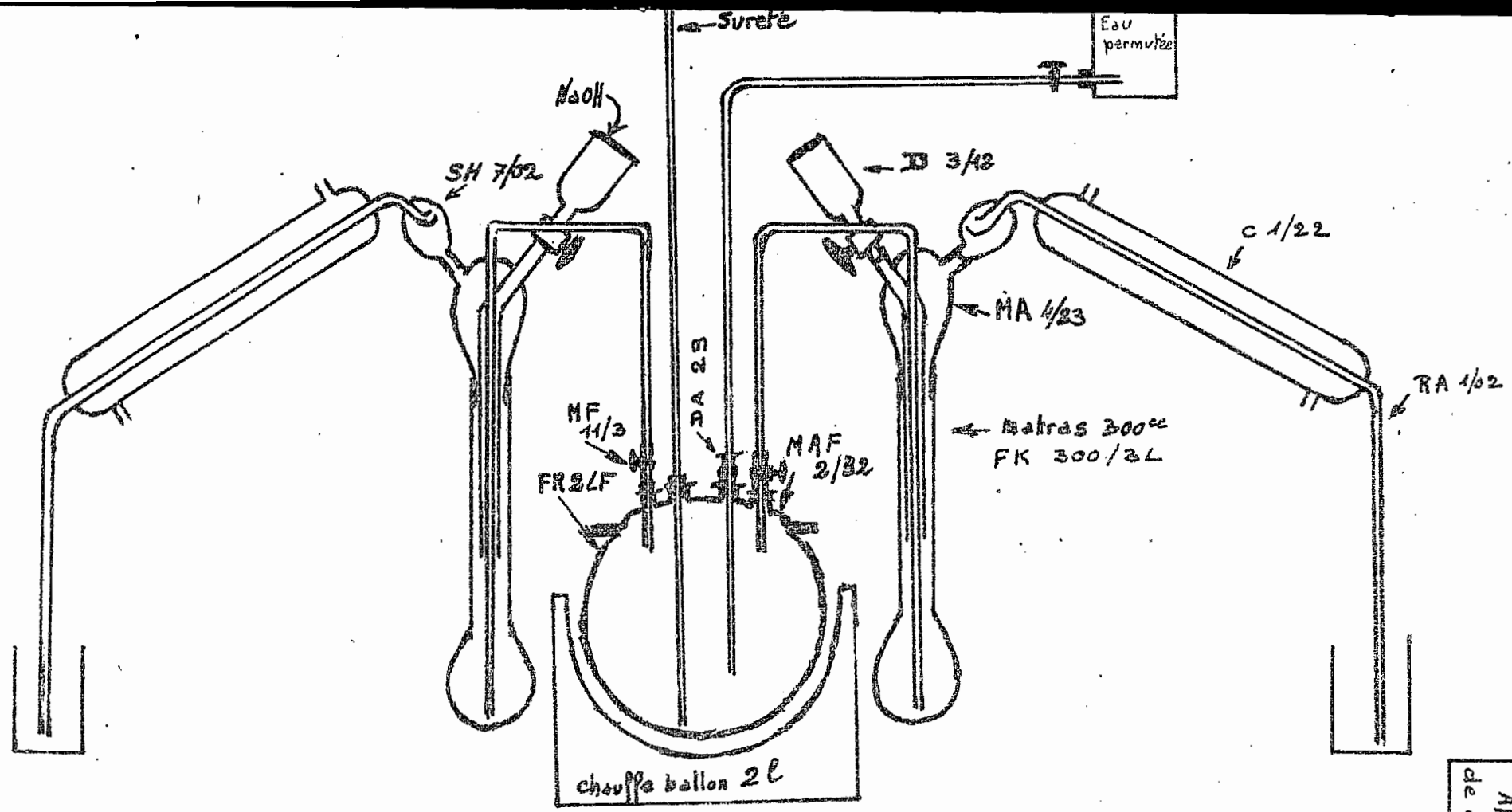
Matériel

- 36 Matras de 300 cc quickfit réf. FK 300/3L
- 24 Entonnoirs  $\varnothing$  50 mm à longue douille
- 20 Fioles cylindro-coniques de 250 cc
- 10 Barreaux aimantés de 25 x 4 mm
- 1 Pipette "précision" de 10 cc
- 1 Burette "précision" à 0 automatique de 25 cc
- 1 Rampe d'attaque à 12 postes
- 1 Appareil à distillation à 2 postes avec entraînement à la vapeur (voir croquis et matériel quickfit nécessaire).

Appareil  
de déplacement

SOLS

Azote  
(Kjeldahl)



montage réalisé avec matériel Quickfit

F-505

225

PREPARATION DES REACTIFS	ANALYSE DES SOLS
	AZOTE TOTAL Méthode de Kjeldahl

- CATALYSEUR

Peser dans un mortier

Sulfate de potassium	900 g
Sulfate de Cuivre	90 g
Sélénium	45 g

Broyer finement au mortier en mélangeant bien

- SOUDE 12 N

Peser 2,500 kg de Soude pure en pastilles dans deux bechers de 5 l.; placer les bechers dans un bain refroidisseur, ajouter de l'eau en agitant continuellement, verser 2 l. d'eau dans chaque becher - quand la solution est bien refroidie, la mesurer avec une éprouvette de 1 l. en la versant dans un flacon de verre de 6 l. fermé par un bouchon de caoutchouc ou plastique, ajouter la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume à 5 l.

- ACIDE BORIQUE

Peser 200 g d'acide borique, le dissoudre dans 5 L. d'eau chaude.

- INDICATEUR DE TASHIRO

- Dissoudre 100 mg de rouge de méthyle dans 50 cc d'alcool éthylique
- Dissoudre 50 mg de bleu de méthylène dans 50 cc d'alcool éthylique
- Réunir les deux solutions

- ACIDE SULFURIQUE N/50

- SULFATE D'AMMONIAQUE N/10

{ Voir à "Solutions titrées"

METHODE D'ANALYSE	S O L S
	AZOTE TOTAL Méthode de Kjeldhal

## I - ATTAQUE

à 0,1 mm

- Peser 2 g de sol broyé/dans un matras de ~~150~~<sup>300</sup> cc
- Ajouter 2,5 g de catalyseur et 6 billes de verre
- Bien agiter pour mélanger le sol et le catalyseur
- Ajouter ensuite 20 cc d'acide sulfurique RP "pour toxicologie"- bien agiter pour que la partie solide soit régulièrement mouillée
- Boucher le col du matras avec un petit entonnoir à longue douille
- Chauffer lentement pendant une 1/2 h. sur rampe d'attaque
- Augmenter ensuite le chauffage au maximum mais en évitant que les vapeurs blanches sulfuriques atteignent le haut du col du matras
- Maintenir l'attaque jusqu'à ce que le résidu soit parfaitement blanc (en général 3 h.) - quand ce résultat est atteint, chauffer encore pendant une 1/2 h.
- Laisser refroidir
- Avec chaque série de dosages, faire un témoin en plaçant dans un matras 10 cc de Sulfate d'ammonium N/10 exactement mesurés, catalyseur et acide comme dans les échantillons.

## II - DEPLACEMENT

- Retirer l'entonnoir du col du matras après l'avoir rincé d'un jet de pissette
- Rincer les parois du matras avec 20 cc environ d'eau bidistillée, agiter pour diluer la solution d'attaque
- Fixer le matras sur l'un des postes de l'appareil à déplacement
- Verser dans l'ampoule au-dessus du matras (robinet fermé), 60 cc de lessive de Soude 12 N
- Placer sous le tube à dégagement une fiole cylindro-conique renfermant 20 cc de solution d'acide borique dans lesquels on a mis 6 gouttes d'indicateur de Tashiro

- La fiole cylindro-conique est placée sur un empilage de 5 planchettes de 6 x 6 cm et de 1 cm d'épaisseur de façon telle que l'extrémité du tube à dégagement plonge de 1 cm environ dans le liquide - à mesure que le volume augmente dans la fiole, on enlève des cales pour que le tube ne plonge jamais à plus de 1 cm dans la solution, ceci pour éviter des risques de retour
- En actionnant le robinet de l'entonnoir, faire passer la solution sodique dans le matras, reformer aussitôt et faire barbotter la vapeur dans le matras (robinet sur le couvercle du générateur de la vapeur)

### III - DOSAGE

- Lorsque le liquide dans la fiole cylindro-conique atteint 100 cc environ, retirer la fiole et titrer aussitôt avec de l'acide sulfurique N/50 jusqu'à virage du vert au violet - rouge
- Pendant qu'un échantillon distille, on place le suivant sur le 2eme poste de façon à opérer le déplacement pendant le titrage du 1er et la préparation de l'échantillon suivant

#### BLANC

A chaque série de 20 échantillons on ajoute un essai à blanc (attaque, déplacement, titrage)

#### TEMOIN

Une fois par semaine on ajoute à une série d'échantillons un "Témoin" : matras chargé de 5 cc d'une solution titrée N/10 de sulfate d'ammonium

### IV - CALCULS

Si on a utilisé de l'acide sulfurique N/50 =

n cc  $\text{SO}_4\text{H}^2$  versé pour l'échantillon

— n' cc " " " le blanc

---

= n" cc

n" cc x 0,280

prise d'essai en g

= N ‰

GENERALITES	S O I S
	N Organique

### PRINCIPE

On opère une minéralisation de Kjeldahl; L'attaque à l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur sulfate de cuivre-sélénium permet de transformer tout l'azote organique en sulfate d'ammonium- L'adjonction de sulfate de potassium permet d'augmenter la température de réaction.

La solution est ensuite diluée et filtrée.

On réalise alors, sur l'autoanalyseur technicon la réaction de Berthelot ( formation de bleu d'indophénol par fixation d'un azote sur 2 noyaux de phénol), sous l'action de l'hypochlorite . Le nitroprussiate de sodium est utilisé pour augmenter la sensibilité de la réaction.

### PRECISION 0,05‰

### REPETABILITE

Divers échantillons de teneur en azote allant de 0,37 à 3,06‰ ont été analysés 7 fois à des jours différents.

Les écarts types vont de 0,05 à 0,23 ‰.

### RENDEMENT

Un manipulateur peut effectuer le traitement de 140 échantillons par semaine sur lesquels 10 % de contrôles sont à prévoir. Ces 140 échantillons nécessitent l'utilisation du Technicon durant 6 H.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

Produits - sulfate de cuivre .....	100 g
sulfate de potassium .....	1 kg
sélénium .....	50 g
acide sulfurique .....	13 kg 250

.../...

phénol ..... 0 kg, 725  
soude caustique ..... 0 kg, 550  
citrate de sodium ..... 0 kg 620  
tartrate de sodium ..... 1 kg 850  
nitroprussiate de sodium ..... 4 g  
hypochlorite de sodium à 10° ..... 0 l, 150  
papier filtre durci Ø 90 mm ..... 1 100  
rouleau distributeur parafilm (1 = 5cm) 1/5 de "dispenser"

Materiel -90 matras kjeldahl de 50 cc  
100 entonnoirs verre Ø 35 mm  
50 entonnoirs verre Ø 55 mm  
0 kg 200 billes de verre Ø 2 mm  
170 tubes à essais 18 x 180  
15 supports pour 10 tubes à essais 18 x 180

PREPARATION DES SOLUTIONS	S O L S
	N Organique

### ATTENTION

Pour l'attaque des échantillons et la préparation des réactifs, on utilise fréquemment de l'acide sulfurique. Vérifier au moment d'entamer une nouvelle bouteille que l'acide est parfaitement incolore. S'il était coloré en jaune ou brun, même très légèrement reguser le flacon et le signaler au Chef de Laboratoire.

### CATALYSEUR

Peser dans un plateau émaillé de 30 x 40 cm

- sulfate de cuivre 90 g.
- sulfate de potassium 900 g
- selenium 45 g.

Bien mélanger ces poudres avec une spatule. Puis passer le mélange par petites portions dans un mortier de porcelaine et le broyer jusqu'à ce qu'il passe entièrement à travers un tamis de 0,200 mm.

Lorsque cette opération est terminée, le catalyseur est placé dans un bocal de 1 l. et fixé sur un agitateur rotatif. Le laisser en agitation pendant 4 h.

Noter sur le bocal la date de préparation et effectuer, avec ce catalyseur, 3 essais à blanc que l'on joindra à la prochaine série d'azote.

N.B. les plateaux, mortiers et tamis sont exclusivement réservés à cet usage. Ils sont soigneusement lavés et rangés après chaque opération

### SOLUTION COMPLEXANTE

- Dans un becher de 400 cc, peser 40 g de soude caustique en pastilles. Placer un agitateur de verre de gros diamètre dans le becher et ajouter 200 cc d'eau bidistillée en agitant sans arrêt jusqu'à ce que toute la soude soit dissoute. laisser refroidir.



.../...

- Dans un becher de 600 cc, peser 100 g de citrate de sodium et 300 g de tartrate de sodium. Dissoudre avec environ 500 cc d'eau bidistillée.

- Réunir les 2 solutions dans un ballon jaugé de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### PHENATE DE SODIUM

- Peser 60 g de soude caustique en pastilles dans un becher de 2 l. Ajouter 0,800 l d'eau bidistillée en agitant constamment (pour éviter que les pastilles collent au fond du becher) jusqu'à dissolution complète.

- Peser 89 g de phénol (acide phénique) et les faire dissoudre dans 200 cc d'eau bidistillée.

- Réunir ces 2 solutions dans un flacon en plastique, conservé au réfrigérateur.

#### NITROPRUSSATE DE SODIUM

- Peser 40 g de nitroprussiate de sodium dans un becher de 400 cc

- Faire dissoudre à l'eau bidistillée, passer en ballon jaugé de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### HYPOCHLORITE DE SODIUM

- Mesurer 50 cc de solution d'hypochlorite à 10° chlorométrique. Les placer en ballon jaugé de 1 l. et compléter avec eau bidistillée. Conserver cette solution au réfrigérateur, en flacon de verre jaune.

#### ACIDE SULFURIQUE 12,5 %

- Mesurer 3,500 l d'eau bidistillée dans un becher de 5l placé dans un bain refroidisseur

- Ajouter, lentement et en agitant sans arrêt, 500 cc d'acide sulfurique concentré.

- Laisser bien refroidir.

!MODE OPERATOIRE!	S O L S
	N Organique

## I MINERALISATION

On opère sur l'échantillon broyé à 0,100 mm et séché à l'air.

Peser 0,5 g d'échantillon, le placer dans un matras de 5 cc, ajouter 8 à 10 billes de verre.

Peser 1 g de catalyseur et les joindre à l'échantillon.

Bien agiter pour mélanger les poudres et, tout en continuant d'agiter, verser 5 cc d'acide sulfurique concentré (à la burette)

Boucher les matras d'un petit entonnoir (Ø 35 mm); les placer sur la rampe de chauffage et attaquer en augmentant progressivement le chauffage jusqu'à apparition de vapeurs ~~blanches~~ sulfuriques.

Régler le chauffage de façon telle que l'on ait d'abondantes fumées blanches mais qu'elles ne s'échappent pas du col du matras, la condensation devant être complète sur les parois du col et de l'entonnoir.

L'attaque convenablement menée dure 2 à 3 h. La solution doit être alors parfaitement limpide et il ne doit pas y avoir de dépôts dans le col.

Laisser bien refroidir; puis verser lentement et en agitant constamment environ 25 cc d'eau bidistillée dans le matras. Laisser refroidir à nouveau en rebouchant le matras avec le petit entonnoir.

## II FILTRATION

Quand tout est bien refroidi, rincer les parois de l'entonnoir celles du col et transvaser dans des fioles jaugées de 50 cc en utilisant un entonnoir dont la douille soit suffisamment étroite pour arrêter les billes de verre. Bien rincer et compléter le volume avec de l'eau bidistillée. bien agiter.

Filtrer sur sec en utilisant un papier durdi (gris) Ø 90 mm et en recevant la solution dans un tube à essai de 18x180 (entonnoir et tube bien secs).

Lorsque les 10 premiers centimètres cubes se sont écoulés, jeter la solution filtrée ( rinçage de l'entonnoir et du tube) puis continuer la filtration jusqu'à ce que le tube soit rempli à 1,5 cm environ du bord. Obturer le tube avec un morceau de " Parafilm " et jeter la solution restant.

Noter sur les tubes les numéros Laboratoire.

### III COLORIMETRIE

Les solutions sont prêtes pour le passage au Technicon.

Se référer aux indications portées sur le côté de la feuille d'analyse.

Gamme Etalon	S O L S
	N Organique

### SOLUTION DE BASE

Prendre 4 matras de 300 cc rincés à l'eau bidistillée. Peser dans chacun 20 g. de catalyseur puis ajouter 90 cc d'acide sulfurique. Attaquer sur rampe jusqu'à obtenir une solution bien limpide.

Laisser refroidir, diluer dans le matras avec 100 cc d'eau bidistillée en agitant constamment; Laisser refroidir à nouveau.

Prendre 4 bechers de 250 cc rincés à l'eau bidistillée.

Peser dans chacun 0,420 g de Fer pur en poudre et 0,318 g d'aluminium pur découpé en fin copeaux.

Attaquer par 10 cc d'acide chlorhydrique au 1/2 dilution faite avec eau bidistillée. Couvrir d'un verre de montre et attaquer lentement sur bain de sable.

Quand la totalité des métaux est attaquée, passer le contenu de chaque becher dans un matras de 300 cc ( rincé à l'eau bidistillée).

Ajouter 20 cc d'acide sulfurique au 1/2 et attaquer sur rampe jusqu'à avoir un abondant dégagement de vapeurs blanches pendant 5 m.

Laisser refroidir, diluer avec précautions/ajoutant de l'eau bidistillée par petites portions.

Si un louche se formait, chauffer pour redissoudre.

Réunir alors dans un ballon jaugé de 2 l. les contenus des 8 matras ( catalyseur et métaux ). Compléter le volume à 2000 cc avec eau bidistillée. Bien agiter.

### GAMME ETALON

Préparer 8 fioles jaugées de 500 cc rincées à l'eau bidistillée.

Placer dans chacune ( mesurée très exactement avec une éprouvette) 250 cc de solution de base, puis dans chacune d'elles les volumes suivants de solution étalon à 1 mg/cc de N, mesurés avec une burette graduée au 1/20 de cc.

50	cc	-----	25 cc de solution à 1 mg/cc		
40	"	-----	20 cc	"	"
30	"	-----	15 cc	"	"
20	"	-----	10 cc	"	"
10	"	-----	5 cc	"	"
5	"	-----	2,5cc	"	"
2	"	-----	1,0cc	"	"
0	"	-----	0 cc	"	"

Compléter ensuite au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.

Bien agiter.

Gamme Etalon	Sols FRACTIONS LEGERES
	N Organique

#### SOLUTION DE BASE

Prendre 4 matras de 300 cc. Peser dans chacun 2<sup>0</sup> g. de catalyseur puis ajouter 100 cc d'acide sulfurique.

Attaquer sur rampe jusqu'à obtenir une solution bien limpide. Laisser refroidir, diluer dans le matras avec 100 cc d'eau bidistillée en agitant constamment; Laisser refroidir à nouveau.

Réunir le contenu des 4 matras dans un ballon jaugé de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée; bien agiter.

#### GAMME ETALON

Préparer 8 fioles jaugées de 50<sup>0</sup> cc rincées à l'eau bidistillée.

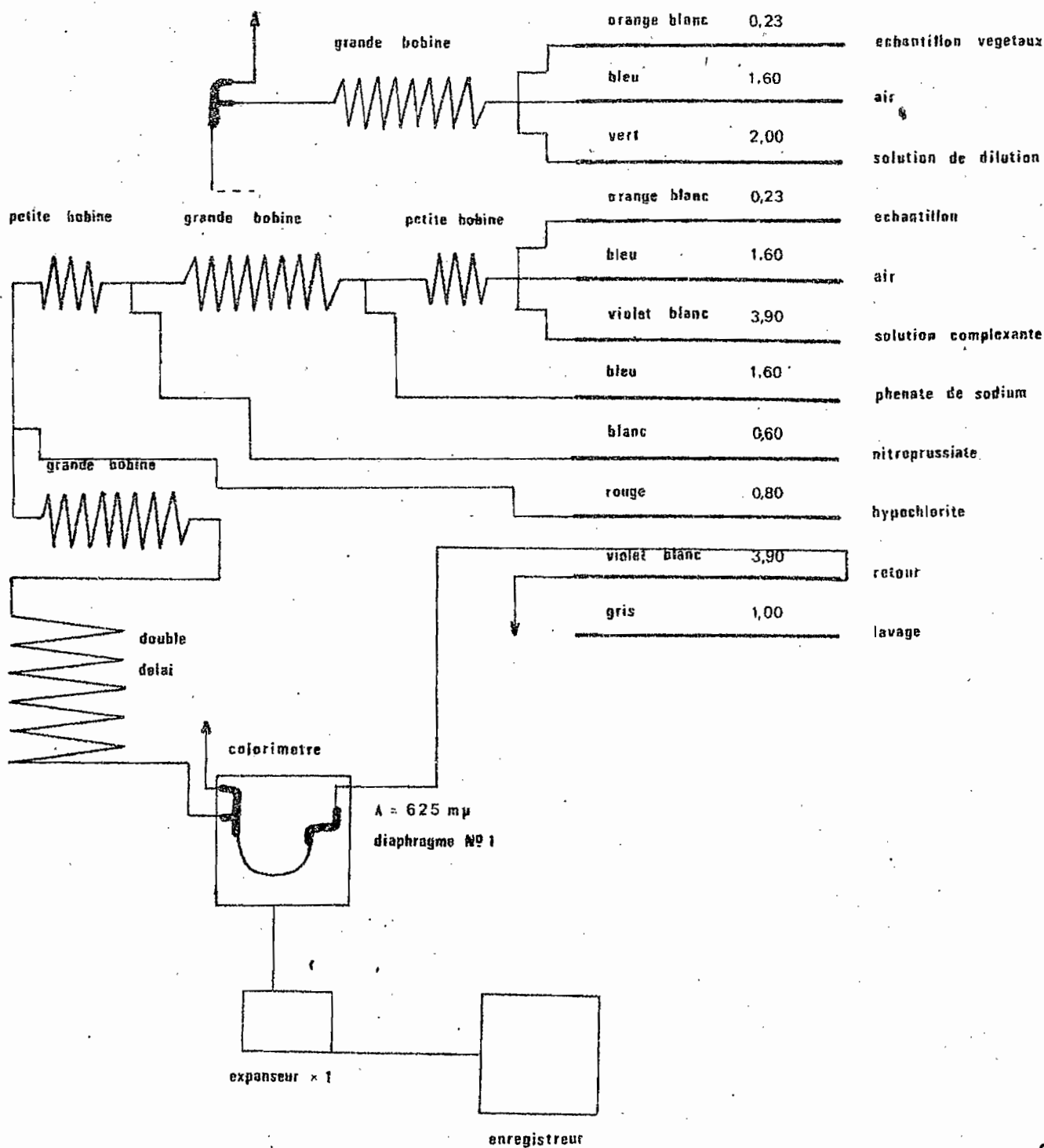
Placer dans chacune ( mesurée le plus exactement possible, avec une éprouvette ) 25<sup>0</sup> cc de solution de base, puis dans chacune d'elles les volumes suivants de solution étalon à 1 mg/cc de N, mesurés avec une burette graduée au 1/20 de cc.

50	Y/ cc	-----	25 cc de solution à 1 mg/cc		
40	"	-----	20 cc	"	"
30	"	-----	15 cc	"	"
20	"	-----	10 cc	"	"
10	"	-----	5 cc	"	"
5	"	-----	2,5cc	"	"
2	"	-----	1,0cc	"	"
0	"	-----	0 cc	"	"

Compléter ensuite au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

AZOTE TOTAL

colorimétrie du bleu d'indophenol



Sols

Nom

Visa

Nom

Visa

Transcrits

le .....

Série

N° organique

Commencé

Terminé

Vérifié

Relève

Nombre

d'éch. =

Colorimétrie au technicon

le .....

le .....

(Visa)

d'activité



N° Labo

Attaque

Réduct.

Minéralisation

Colorimétrie

Calculs

Observ.

Tracé

Réglages

Autoanalyse

P.E.  
(a)

Solv.

Catalys.

Vol.  
(b)

Solv.

Dures

Attaque

de

a.

b.

Filtre

Dilution

Olig.

Vol.

(c)

(d)

Prélevé

Pl.

Gd.

h.

Lecture

(e)

 $\frac{d}{c}$  $\frac{gxe}{g}$  $= h$  $\frac{h-f}{j}$  $\frac{jxb}{1000}$  $= k$  $\frac{k}{a}$  $\cdot N\%$ 

ne

Date

Deviation

50%

Gamme

Pl. Gd.

50%

40

30

20

10

5

2

0

50

Préleveur

godets = 2°

Vitesse = 30 ech

Bain marie

hors circuit

Bobine délai

1 - colorimètre

2 - réunis

4 - manifold

Colorimètre

filtres = 625

diaphragme = 2

Expansur

x 1

Enregistreur

ligne de base 9

50%/cs ~ 5

Solutions utilisées

Solution complexante

Hypochlorite de Sodium

Phénate de Sodium

Nitroprussiate de Sodium

Acide Sulfurique 18,5%

(lavage)

Attention l'ampoule de lavage

de l'air pour fractionnement

doit être regarnie de 50%

et le tampon - filtre changé

2300

blanc (9)

A. 1.9

GENERALITES	SOLS
	N Minéral et Minéralisable d'après Drouineau et Lefèvre

## PRINCIPE

On dose l'azote minéral (nitrique et ammoniacal) avant et après incubation de 1 mois à humidité équivalente.

L'échantillon est traité par une solution de KCL, N qui déplace les ions ammonium et dissout les nitrates et nitrites.

Les quantités d'azote en jeu étant très faibles, nous opérons leur dosage par les méthodes colorimétriques utilisées dans l'analyse des eaux.

Nous ne mettons pas de stabilisant dans les solutions car le dosage des nitrates ne serait pas possible. Nous nous contentons d'effectuer les dosages aussitôt après extraction.

## RENDEMENT

On peut mettre en route 2 séries par semaine ce qui représente 10 séries en route simultanément.

## PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DETERMINATIONS

### A - Incubation Extraction

- 38 kg Chlorure de potassium
- 5 paquets Coton hydrophile
- 300 Erlens 500 cc col large
- 1 Microburette 5 cc
- 10 Ballons jaugés 200 cc
- 50 Entonnoirs pyrex tige courte Ø 70 mm
- 2500 Papiers filtres sans cendres pour filtration lente
- 100 Pilluliers 50 cc (tubes Caubère n°337)



B - Dosage NO<sup>3</sup> + NO<sup>2</sup>

4 g Sulfate d'hydrazine  
2 g Sulfate de cuivre  
40 g Phénol  
80 g Soude caustique  
1 l Acétone  
6 g Acide sulfanilique  
1 l Acide chlorhydrique  
2 g     naphtylamine  
400 g Acétate de sodium  
2/3 rouleau papier enregistreur Technicon  
Tubes de pompe Technicon "rouge" = 5  
"       "       "       "Violet noir = 3  
"       "       "       "Noir"   = 18  
"       "       "       "Orange" = 3  
"       "       "       "Violet" = 3  
"       "       "       "Violet Orange = 6  
350 Godets 8 cc Technicon

C - Dosage NH<sup>3</sup>

160 g Carbonate de sodium anhydre  
600 g Soude caustique  
600 g Phénol  
10 g Nitroprussiate de sodium  
0,5 l Hypochlorite de sodium  
250 Tubes à essai 18x180  
Tubes de pompe Technicon "rouge" = 8  
"       "       "       " "blanc" = 5  
"       "       "       "orange-blanc = 3  
"       "       "       "jaune" = 5  
"       "       "       "bleu"   = 5  
"       "       "       "violet blanc = 6  
350 Godets 2 cc Technicon  
2/3 Rouleau parafilm  
2/3 Rouleau papier enregistreur Technicon

MODE OPERATOIRE	SOLS
	N Minéralisable et Minéral

## I INCUBATION

- peser 100 g d'échantillon (terre fine séchée à l'air ou sol frais)
- les placer dans un erlen de 500 cc à col large; boucher d'un tampon de coton hydrophile
- calculer l'humidité équivalente:
  - humidité à pH 2,5 (105°)
  - humidité à 105° de l'échantillon séché à l'air

---

 = humidité équivalente
- à l'aide d'une burette, verser dans les échantillons le nombre de cc d'eau bidistillée correspondant au % d'humidité équivalente; H<sub>2</sub>necter les échantillons de la façon la plus régulière possible.
- ajouter à la série un "blanc", constitué par du sable purifié et calciné auquel on ajoute, comme humidité équivalente, la moyenne de la série traitée.
- placer les erlens dans un placard à l'obscurité, à l'abri des vapeurs du laboratoire et à température ambiante (20 à 30°)
- les abandonner 1 mois sans y toucher

## II EXTRACTION

- après 1 mois d'incubation, préparer une 2<sup>e</sup> série d'erlens/numérotés de 500cc et portant la mention "Frais"; peser dans chacun 100 g d'échantillon (terre fine) séché à l'air.
- aligner côte à côte les échantillons "incubés" et "frais"
- ajouter dans chaque 200 cc de solution environ normale de KCL, mesurés avec des ballons jaugés
- boucher tous les erlens
- agiter à la main de temps à autre
- laisser en contact jusqu'au lendemain
- préparer des entonnoirs garnis de papier pour filtration lente (bande bleue) et dessous des tubes-pilluliers de 50 cc en plastique; Obturer l'espace vide entre tube et entonnoir par un tampon de coton hydrophile.

Après une nuit de contact, décantier la solution surnageante sur les filtres; généralement les premières portions filtrées sont troubles, les jeter et continuer la filtration de façon à avoir environ 50 cc de solution limpide. Fermer aussitôt les tubes et les porter en Spectrométrie.

### III DOSAGES

Aussitôt que l'on a obtenu une quantité suffisante de solution, les passer au Technicon pour le dosage de l'ammoniaque, puis des nitrites + nitrates, selon les indications des feuilles de travail. Entre les 2 dosages, les tubes sont conservés au frigidaire.

### PREPARATION des SOLUTIONS

#### Solution d'extraction KCL~N

Peser 745 g de chlorure de potassium; faire dissoudre à l'eau bidistillée; compléter le volume à 10 l.

#### Solutions pour les dosages au Technicon

Utiliser les solutions indiquées pour l'analyse des Eaux (cf 1e partie, Tome IV, chapitres VII et VIII) mais remplacer l'eau bidistillée utilisée pour le lavage par la solution d'extraction (KCL~N). Les gammes sont les mêmes mais préparées en milieu KCL N.

N .B. On demande parfois cette détermination sur sol frais arrivant directement du terrain. Dans ce cas :

- prélever aussitôt la quantité nécessaire pour l'incubation (on n'ajoute pas d'eau)
- peser une prise d'essai pour la détermination de l'humidité à 105°
- mettre le restant de l'échantillon à sécher à l'air.



PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	N Nitrique et nitreux Azote Minéral et Azote Minéralisable

### SULFATE d'HYDRAZINE

Peser 1 g de sulfate d'hydrazine dans un becher de 250 cc. Peser également 0,016 g de sulfate de cuivre ( $\text{So}^4\text{Cu}$ ,  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), faire dissoudre à l'eau bidistillée. Réunir les 2 solutions dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter au volume avec de l'eau bidistillée. Conserver en flacon de verre jaune.

### PHENOL

Peser 9,400 g de phénol dans un petit becher de 100 cc, dissoudre à l'eau bidistillée. Passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter au volume avec de l'eau bidistillée. Conserver en flacon de verre jaune, au réfrigérateur.

### SOUDE

Mesurer 48 cc de solution normale de soude dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter avec eau permutée. Conserver en flacon de verre (bouché plastique).

### ACETONE

Mesurer 240 cc d'acétone dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter avec eau bidistillée. Conserver en flacon de verre.

### ACIDE SULFANILIQUE

Faire dissoudre 1,200 g d'acide sulfanilique dans 800 cc d'eau bidistillée. Ajouter ensuite 55,5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique ( $D = 1,18$ ). Passer le tout en fiole jaugée de 1 l. et compléter au volume avec de l'eau bidistillée. Filtrer sur papier bande bleue et conserver en flacon de verre jaune.

### Λ NAPHTYLAMINE

Peser 0,500 g d'Λ naphtylamine dans un becher de 50 cc. Ajouter 2,4cc d'acide chlorhydrique ( $D = 1,18$ ). Bien humecter avec un agitateur puis ajouter de l'eau bidistillée pour tout dissoudre et passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée et conserver en flacon de verre jaune.

### ACETATE de SODIUM

Peser 86g d'acétate de sodium, les faire dissoudre à l'eau bidistillée. Passer en fiole jaugée de 1l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

### LAVAGE

Peser 310g de chlorure de potassium, faire dissoudre dans env. 400cc d'eau bidistillée, passer en fiole jaugée de 2l., compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.

SOLUTION de RINÇAGE (Lavage du manifold, des diverses tubulures et de la cuve après une série de mesures): 200 cc acide chlorhydrique + 400cc eau bidistillée.

GAMME ETALON	SOLS
	N Nitrique Azote Minéral et Azote Minéralisable

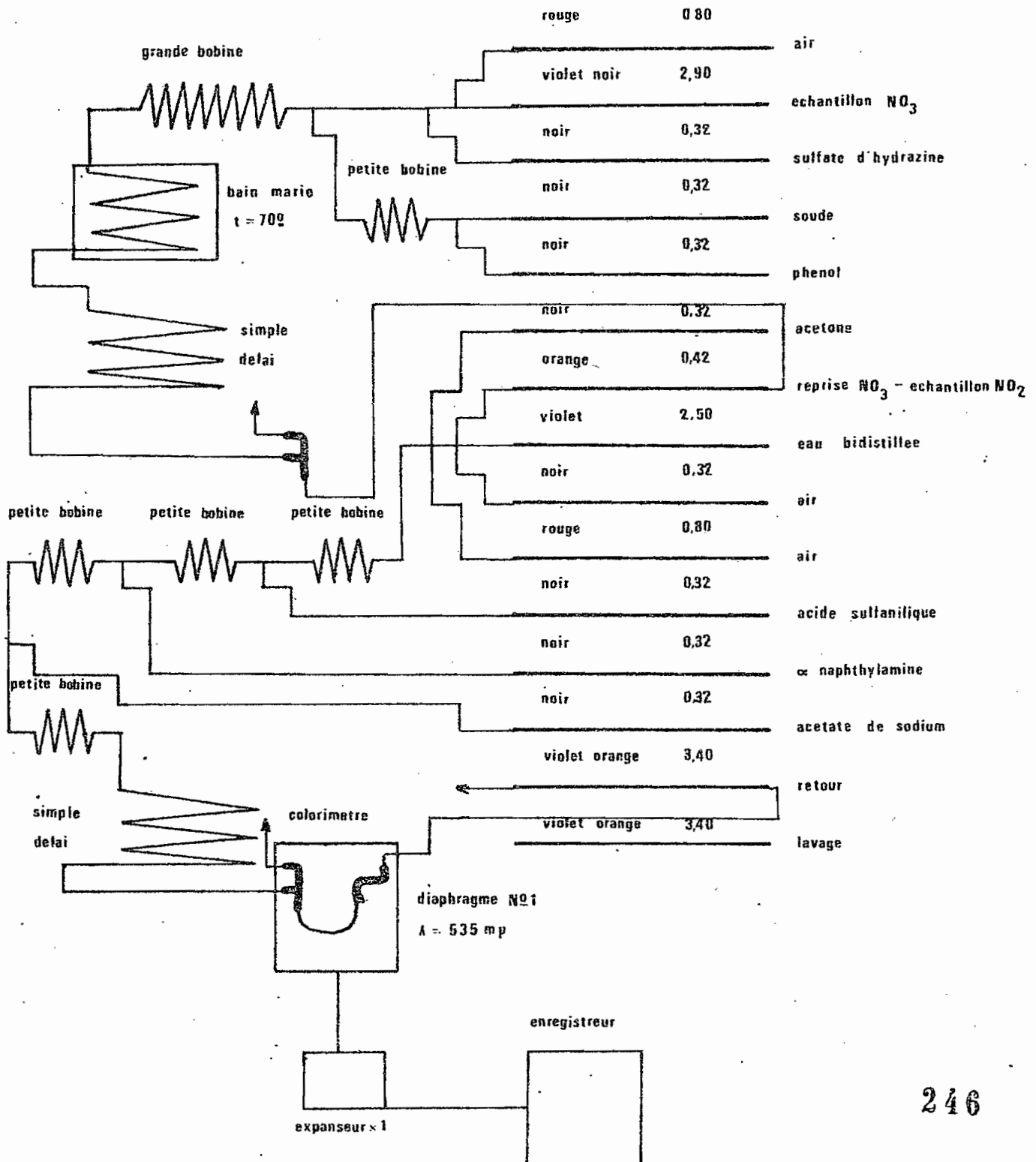
On part des solutions suivantes :

- Solution Etalon à 1 mg/cc d'azote nitrique
- Solution de chlorure de potassium  $\sim$  N (5 l.)

Préparer 6 fioles jaugées de 500 cc et 1 fiole de 1 l.

La solution étalon doit être mesurée avec une micro burette de 5cc.

! Teneur !	! Fiole jaugée !	! Solution !!
! $\gamma$ /cc !	! de cc !	! N nitrique 1mg/cc !
! 10 !	! 1000 !	! 10 ! Compléter
! 8 !	! 500 !	! 4 ! au trait
! 5 !	! 500 !	! 2,5 ! de jauge
! 3 !	! 500 !	! 1,5 ! avec
! 1,5 !	! 500 !	! 0,75 ! solution
! 1 !	! 500 !	! 0,50 ! $\sim$ N de KCL
! 0,3 !	! 500 !	! 0,15 !
! 0 !	! Solution $\sim$ N !	! de KCL !







PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	N Ammoniacal Azote Minéral et Minéralisable

#### SOLUTION DEFECANTE

- Peser 50 g de carbonate de soude anhydre, les faire dissoudre dans 500cc env. d'eau bidistillée, passer ensuite en fiole jaugée de 1 l.
- Ajouter dans la fiole jaugée 125 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 400g/l
- Compléter à 1 l avec eau bidistillée; bien agiter.
- Conserver en flacon de verre.

#### PHENATE de SODIUM

- Peser 60 g de soude caustique en pastilles dans un becher de 2 l. Ajouter 0,800 l d'eau bidistillée en agitant constamment (pour éviter que les pastilles collent au fond du becher) jusqu'à dissolution complète.
- Peser 89 g de phénol (acide phénique) et les faire dissoudre dans 200 cc d'eau bidistillée.
- Réunir ces 2 solutions dans un flacon en plastique, conservé au réfrigérateur.

#### NITROPRUSSATE de SODIUM

- Peser 4 g de nitroprussiate de sodium dans un becher de 400 cc. Faire dissoudre à l'eau bidistillée, passer en ballon jaugé de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### HYPOCHLORITE de SODIUM

- Mesurer 50 cc de solution d'hypochlorite à 10° chlorométrique. Les placer en ballon jaugé de 1 l. et compléter avec eau bidistillée. Conserver cette solution au réfrigérateur, en flacon de verre jaune.

#### SOLUTION ALCALINE de LAVAGE

- Peser 155 g de chlorure de potassium, faire dissoudre dans 400 cc env. d'eau bidistillée, passer en fiole jaugée de 2 l. Mesurer 100 cc de solution défécante (V.ci-dessus) et les joindre à la solution précédente. Compléter avec de l'eau bidistillée.

#### SOLUTION pour PURIFICATION de l'AIR de SEGMENTATION

- Le barboteur fixé sur le manifold est à regarnir tous les 6 mois avec de l'acide sulfurique à 10%.

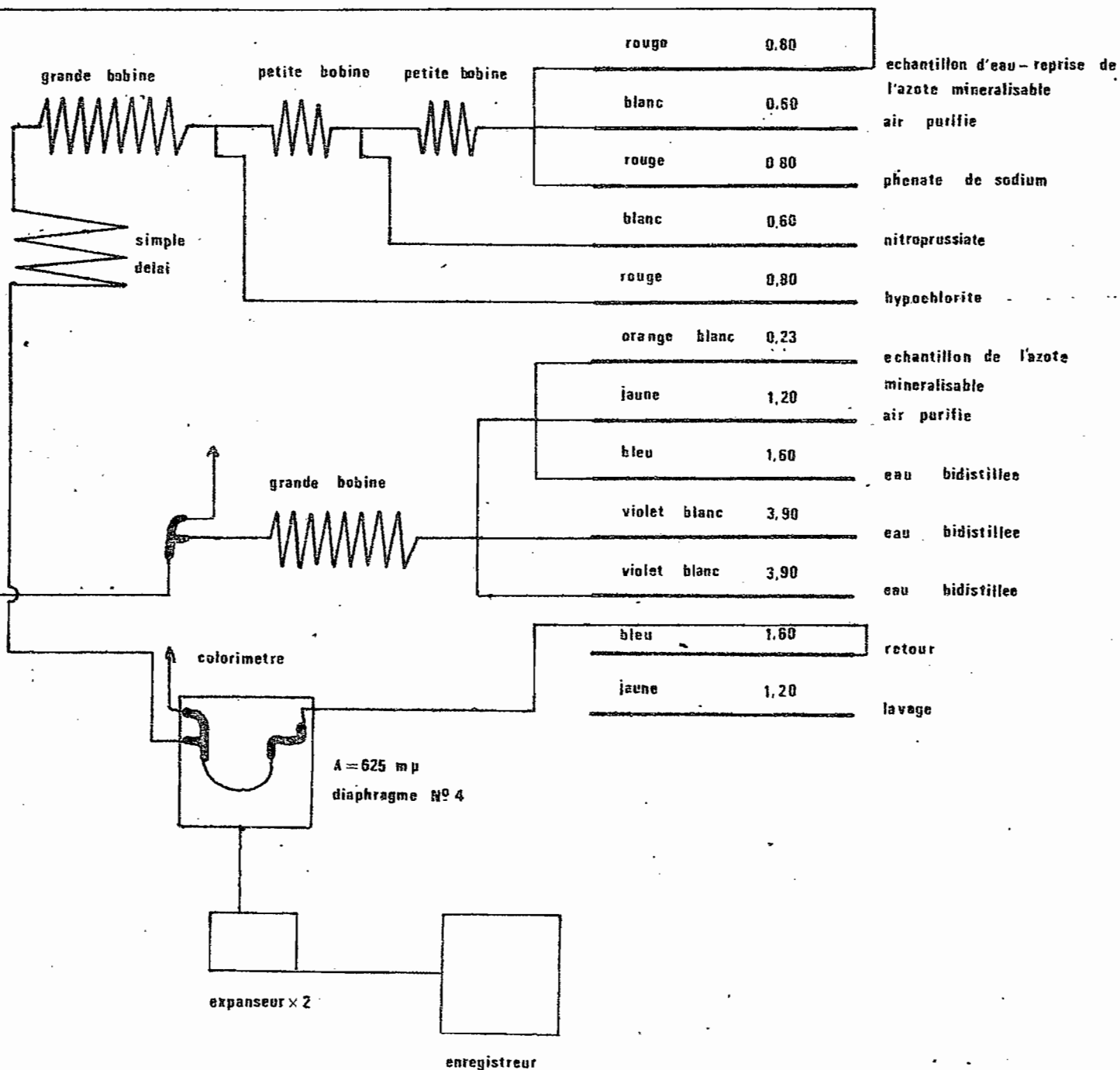
MODE OPERATOIRE	SOLS
	N Ammoniacal Azote Minéral et Azote Minéralisable

- Prélever 20 cc d'eau à examiner dans un tube à essai préalablement lavé à l'eau bidistillée.
- Ajouter 1 cc de solution défécante
- Boucher le tube
- Agiter
- Laisser reposer 1 heure
- Pipéter la solution claire et la passer dans les godets du Technicon
- Bien veiller au lavage des godets du Technicon et les rincer 2 fois avec la solution d'échantillon.

# Montage TECHNICON

## E A U X

$\text{NH}_3$   
colorimétrie du bleu d'indophenol



GAMME ETALON	SOLS
	N Ammoniacal Azote Minéral et Azote Minéralisable

On part des solutions suivantes

- Solution étalon de "N Ammoniacal " à 1 ng/cc
- Solution alcaline de lavage ( 5 l.)

Préparer 5 fioles jaugées de 500 cc et 1 fiole de 1 l.

! Teneur	! Fiole jaugée	! Solution	!
! $\gamma$ / cc	! de cc	! 1 ng / cc N	!
!	!	!	!
! 1,6	! 1000	! 1,6	! Compléter
! 1,3	! 500	! 6,5	! au
! 1,0	! 500	! 5,0	! trait de
! 0,6	! 500	! 3,0	! jauge
! 0,3	! 500	! 1,5	! avec Solution
! 0,1	! 500	! 0,5	! alcaline de
! 0	! Solution alcaline de lavage		! lavage

Conserver en flacons de verre

[illegible]

## CHAPITRE II

### Carbone Organique

Nous appliquons couramment les 2 méthodes décrites :

- oxydation à froid : Méthode Walkley et Black, rapide et convenant parfaitement aux types de sols rencontrés en Afrique.
- oxydation à chaud : Méthode Anne, plus longue et délicate mais n'a pas l'incertitude du coefficient de correction appliqué dans la précédente.

Nous avons tenté d'appliquer la méthode classique de l'analyse élémentaire : combustion dans l'oxygène, catalyse du CO et fixation sur Ascarite, mais nous avons dû l'abandonner car les résultats étaient trop dispersés.

Il nous a parfois été demandé de doser le "Carbone Minéralisable" carbone organique transformable en  $\text{CO}_2$  sous l'action des bactéries du sol. Cette méthode est donnée en fin de chapitre.

FIXATION DE LA PRISE D'ESSAI	S O L S
	Carbone Organique Méthode Walkley et Black Méthode Anne

Teneur N°/°°	Prise d'essai en g	
	Méthode Walkley et Black	Méthode Anne
0,10	10 g	15,00 g
0,20	7,00 g	10,00
0,30	5,00	7,00
0,40	4,00	5,00
0,50	3,00	4,00
0,60	2,50	3,00
0,70	2,00	2,50
0,80	2,00	2,50
0,90	1,50	2,00
1,00	1,50	2,00
1,50	1,00	1,50
2,00	0,75	1,00
3,00	0,50	0,75
4,00	0,40	0,50
5,00	0,30	0,40
6,00	0,25	0,30
7,00	0,20	0,25
8,00	0,20	0,25
9,00	0,15	0,20
10,00	0,15	0,20

PREPARATION des SOLUTIONS	SOLS
	Carbone Organique
	Méthode Walkley et Black
	Méthode Anne

#### SEL DE MOHR 0,5 N

Dans un becher de 2 l. peser 392,1 g de sel de mohr ( $\text{SO}_4\text{Fe}$ ,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Les faire dissoudre dans environ 1 l. d'eau bidistillée, puis ajouter 56 cc d'acide sulfurique au 1/2 - Passer le tout en fiole jaugée de 2 l. - Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée - Bien agiter.

#### BICHROMATE DE POTASSIUM A 8%

Peser 80 g exactement de bichromate de potassium préalablement séché 24 h. à l'étuve à  $105^\circ$  - Faire dissoudre dans 1 l. d'eau - Opération longue à faire à chaud - Après refroidissement ajuster le volume à 1 l.

#### DIPHENILAMINE

Peser 0,5 g de diphénylamine, ajouter 100 cc d'acide sulfurique concentré - Faire dissoudre, ajouter avec précautions et en agitant constamment, 20 cc d'eau - Après refroidissement passer en flacon compte-goutte de verre brun.

#### ACIDE SULFURIQUE CONCENTRE

Vérifier chaque nouveau flacon mis en service, refuser tout réactif traité en brun, même très légèrement.

#### SEL de MOHR 0,2

Dans un becher de 2 l., peser 157 g de sel de mohr, les faire dissoudre dans <sup>env.</sup> 1 l. d'eau bidistillée, puis ajouter 80 cc d'acide sulfurique au 1/2. Passer en fiole jaugée de 2 l. et compléter avec eau bidistillée.



GENERALITES	SOLS
	Carbone Organique
	Méthode Walkley et Black

## PRINCIPE

- Oxydation de la matière organique par une solution sulfo-chromique concentrée, à froid.
- L'excès de sulfo-chromique est ensuite dosé par une solution de Fer ferreux (Sel de Mohr) en utilisant la diphénylaniline comme indicateur de fin de réaction.
- Les ions ferriques formés sont complexés par du fluorure de sodium afin que leur teinte jaune orangé ne gêne pas la netteté du virage.
- Le titre de la solution ferreuse est vérifié chaque jour.
- L'oxydation à froid de la matière organique étant incomplète, il est convenu d'appliquer un facteur de correction empirique de  $\frac{100}{77}$ . Il faut préciser que les chiffres ainsi obtenus correspondant parfaitement avec ceux des dosages effectués par oxydation complète à chaud (Méthode Anne).

La prise d'essai est calculée de façon à avoir un excès suffisant de bichromate. Etant donné la constance du rapport C/N, on fixe la prise d'essai d'après la teneur en Azote (cf tableau en tête de chap.).

## REPETABILITE

4 échantillons de teneurs diverses ont été analysés 7 fois par cette méthode à des intervalles de plusieurs semaines. Nous avons calculé les écarts-type suivants :

échantillon	x	- teneur moyenne	= 21,31 ‰	écart type	0,91
"	u	- "	" = 36,65 ‰	" "	1,67
"	y	- "	" = 9,01 ‰	" "	0,16
"	Boi 7-	- "	" = 1,98 ‰	" "	0,33

## RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 40 dosages par jour

PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DETERMINATIONS à cette cadence

5 kg Sel de Mohr  
25 l Acide sulfurique  
1,5 g Diphénylamine  
3,500 kg Fluorure de sodium

50 Erlen 250 cc col large  
50 Verres de montre Ø 60 mm  
50 Barreaux d'agitateur magnétique L=45mm Ø 8mm  
2 Pipettes 10 cc  
2 Eprouvettes 20 cc graduées  
2 " 200 cc "

MODE OPERATOIRE	SOLS
	Carbone Organique Méthode Walkley et Black

### I ATTAQUE

- prendre l'échantillon broyé à 0,1 mm et peser la quantité indiquée sur la feuille d'analyse.
- La prise d'essai est placée dans des erlens de 250 cc à col large. Puis les erlens sont alignés sur une planche (pour éviter un refroidissement de la base) et l'on mesure, avec une pipette, dans chacun, 10 cc de bichromate de potassium. Ensuite on ajoute, avec une éprouvette, 20 cc d'acide sulfurique concentré. Ajouter un erlen ne renfermant pas d'échantillon qui servira de "blanc".
- Ces 2 réactifs sont ajoutés en versant le long des parois de l'ermen de façon à entraîner les petites fractions d'échantillon pouvant y adhérer.
- Couvrir d'un verre de montre; agiter; laisser reposer 30 min. (minutes)

### II TITRAGE du SEL de MOHR

- 5 minutes avant la fin de l'attaque, placer dans un erlen de 250 cc, 10 cc, très exactement mesurés, de la solution N de bichromate de potassium; Ajouter 180 cc d'eau et 40 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$ , puis une mesure de fluorure de sodium (3 g env.), 5 gouttes de diphénylamine et titrer avec le sel de Mohr jusqu'à virage du Violet au Vert clair.
- Inscrire le résultat de ce titrage dans la colonne "Titre du Sel de Mohr".

### III DOSAGE

- Après 30 minutes d'attaque ajouter, dans chaque erlen, 200 cc d'eau bidistillée (mesurés à l'éprouvette); bien agiter.
- Ajouter alors environ 3 g de fluorure de sodium (une mesure) puis 5 gouttes de diphénylamine et titrer avec la solution de Sel de Mohr jusqu'à virage du Violet au Vert clair. Effectuer de la même façon le dosage du "blanc".

[illegible]

## Carbone Organique

ethode Walkley et Black)

Nom =

Visa

Le

Commencé

Terminé

Verifié

Relevé

d'activité

Nombre

d'échantillons =

### Dosage.

calculs

## Calculs dérivés

Nº  
a' '  
ordre

P. E.  
§  
(a)

Cr<sup>2+</sup>O<sup>7 2-</sup>K<sup>2+</sup>  
N  
CC  
(b)

oxidation

Titration  
Sel de  
Mohr  
cc 0.5 N

$$c \times k = d$$
$$b - c = e$$
$$e - q$$
$$g \times 3,$$
$$= h$$
$$\frac{C\%}{\frac{h}{a}}$$

Matieres  
Organiques  
C<sup>00</sup>

C/N

## Observations

Rapport autres  
Séries dosées  
simultanément

Titration  
du  
sel de Mohr

$$\frac{m}{n} = k$$

Vol. gelede Mohr 0,5 N	cc (n)
10	10
20	20
30	30
40	40
50	50
60	60
70	70
80	80
90	90
100	100

Vol.	$cr^2 \cdot 0.7 K^2$
cc	$N (m)$

solon titrée  
utilisée

$$\text{Cr}^{2+} \text{O}^{7-} \text{K}^{2+} \text{N}^{+}$$

50

4 20

GENERALITES	SOLS
	Carbone Organique Méthode Anne

## PRINCIPE

Oxydation sulfo-chronique à chaud par une quantité de bichromate exactement connue.

L'attaque est conduite sous réfrigérant à reflux pour éviter la concentration de l'acide sulfurique et éviter sa dissociation en  $\text{SO}_3$  qui serait oxydant.

L'excès de bichromate est ensuite dosé par une solution de fer ferreux (sel demohr) environ N/20 en utilisant la diphenylamine comme indicateur de fin de réaction. On opère en présence de NaF qui complexe les ions ferriques afin de n'être pas gêné pour leur couleur jaune orangé.

Le titre de la solution de fer ferreux est vérifié chaque jour avec  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  N /10.

Le titre en carbone de la solution de bichromate est corrigé par le facteur  $\frac{100}{97,6}$  pour tenir compte d'éventuelles formes sous-oxydées du carbone.

La prise d'essai est fixée, d'après la teneur en Azote, de façon telle que la proportion de bichromate réduit soit comprise entre 10 et 70% du réactif mis en oeuvre. ( Voir à ce sujet le tableau au tête de chapitre).

## REPETABILITE

4 échantillons analysés 7 fois à des époques différentes, on donne les écarts-type : 0,61‰ pour une teneur moyenne de 17,75 ‰

0,93‰	"	"	"	31,54 ‰
0,29‰	"	"	"	7,92 ‰
0,38‰	"	"	"	2,65 ‰

## RENDEMENT

dépend de l'importance de la rampe d'attaque. Un opérateur peut, avec une installation à 5 postes , effectuer 20 analyses par jour.

PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DETERMINATIONS à cette cadence

<u>Produits</u>	1 kg	Bichromate de potassium	
	2,500kg	Sel de Mohr	
	20 l	Acide sulfurique	
	3,500kg	Fluorure de sodium	
	1,5 g	Diphénylamine	
	300 g	Billes de verre $\varnothing$ 4 mm	
<u>Matériel</u>	40	Ballons fond rond 250cc col rodé 29/32	
	6	Réfrigérants à boule rodage inférieur	29/32
	25	Fioles jaugées 200 cc	
	2	Pipettes jaugées de 10 cc	
	2	" " 50 cc	
	1	" " 20 cc	
	25	Erlens 250 cc à col large	
	20	Barreaux magnétiques L = 45 mm, $\varnothing$ 8 mm	
	1	Eprouvette graduée 20 cc	

Méthode d'Analyse	SOLS
	Matières Organiques
	Carbone Organiques ( méthode Anne )

### PRISE D'ESSAI

Peser 1 à 5 g. de prise d'essai , selon les indications reçues, dans des ballons de 250 cc à col rodés 29/32. Ajouter, avec une pipette, 10 cc de solution de bichromate de potassium à 8% très exactement mesurés. Ajouter 5 à 6 billes de verre. Graisser le col des ballons en déposant, sur la partie rodée, 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré.  
 RP : ne jamais utiliser de graisse.

### ATTAQUE

- Fixer les ballons sous les réfrigérants à reflux
- Brancher la circulation d'eau
- Verser par le haut du réfrigérant 15 cc d'acide sulfurique concentré RP, mesurés avec une éprouvette de 20 cc : ne pas rincer avec de l'eau
- Chauffer jusqu'à ébullition
- Maintenir à ébullition durant 5 minutes
- Laisser refroidir
- D'un jet de pissette, rincer le réfrigérant
- Enlever le ballon d'attaque (rincer le rodage du réfrigérant)
- A l'aide d'un petit entonnoir, transvaser le contenu du ballon dans une fiole jaugée de 200 cc. Les billes de verre restent dans l'entonnoir. Bien agiter; mettre au bain refroidissant
- Quand la solution est froide, compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

### DOSAGE

- Prélever 50 cc de solution d'attaque dans un erlen de 350 cc
- Diluer à 150 cc environ
- Ajouter 1,5 g environ de fluorure de sodium ( une mesure) puis 3 gouttes de solution de diphénylamine
- Titrer avec le sel de mohr  $\sim$  N/5 jusqu'à virage du bleu foncé au vert

### TITRAGE DU SEL DE MOHR - A effectuer chaque jour en même temps que les dosages

- Prélever , très exactement avec une pipette, 20 cc de bichromate de potassium N /10, les placer dans un erlende 350 cc, ajouter 8 cc d'acide sulfurique au 1/2. Diluer à 150 cc environ. Ajouter 1,5 g env. de fluorure de sodium, puis 3 gouttes de solution de diphénylamine.
- Titrer avec le sel de Mohr  $\sim$  N/5 jusqu'à virage du bleu foncé au vert. Noter le chiffre dans le cadre latéral prévu sur la feuille d'analyse

### ESSAI A BLANC- A effectuer avec chaque série d'attaques

- Dans un ballon à col rodé, placer 10 cc de bichromate de potassium à 8%. Opérer ensuite comme il est expliqué pour les dosages dans les échantillons. Noter le résultat dans le cadre latéral prévu sur la
- F 316 feuille d'analyse





!MODE OPERATOIRE!	SOLS
	C
	Minéralisable

ATTENTION toutes les opérations suivantes doivent être effectuées dans une pièce où il n'y a pas de bec de gaz allumé, ni de fumée de cigarette, ni vapeurs quelconques.

## I DIGESTION

- Peser 100g de terre fine dans un becher de 250 cc.
- Ajouter 100 g de sable "pour percolations" et bien mélanger.
- Dans un bocal de 1l. à fermeture hermétique, placer un becher de 100cc, forme haute.
- Répartir le mélange sol + sable tout autour du becher.

A partir de ce moment, jusqu'à la fermeture du bocal, opérer très rapidement :

- Introduire dans le becher, avec une burette, 20cc de Solution de N OH N/5-
  - <sup>a</sup>Mouiller aussitôt le mélange sol + sable avec la quantité d'eau correspondante à l'humidité équivalente (différence entre humidité à pF 2,5 et humidité à 100°), indiquée sur la feuille d'analyse.
- Laisser tomber l'eau goutte à goutte en humectant le mélange du mieux possible.

Attention, pendant cette opération, éviter de diriger, sur le bocal, le souffle de sa respiration.

- Fermer aussitôt le bocal et le placer, dans l'obscurité, à la température de 25 à 28°- (pièce non climatisée).
- Laisser reposer 7 jours.

## II DOSAGE

- Ce délai écoulé, ouvrir le bocal, retirer aussitôt le becher, ajouter 3 gouttes de Phénolphthaline et titrer par HCl N/10 jusqu'à virage du rose à l'incolore.

N.B. Ces opérations doivent être effectuées très rapidement et avec les mêmes précautions que lors de la mise à digestion.

### CHAPITRE III

#### Matières Humiques

Nous appliquons l'une des 3 méthodes suivantes :

- une méthode rapide par extraction globale au pyrophosphate de Sodium à pH voisin de 10 :
- la méthode classique (Duchaufour Précis de Pédologie) par extractions successives :
  - pyrophosphate à pH 7
  - pyrophosphate à pH 10
  - soude à pH 12

cette méthode ayant toujours été appliquée après une séparation densimétrique, elle est appelée "Matières Humiques sur la Fraction Lourde".

- la nouvelle méthode Dabin :

- extraction à l'acide phosphorique 2 M
- puis extraction à la soude N /10

méthode plus complète mais plus longue.

Quelle que soit la méthode utilisée, nous pouvons effectuer ces analyses - soit sur la terre totale

- soit après élimination, par séparation densimétrique à  $D = 1,8$ , des débris végétaux non humifiés.

Quelle que soit la méthode, des prélèvements sont prévus pour la séparation ultérieure, par électrophorèse des diverses formes d'acides humiques.

BULLETIN  
D'ANALYSES

MATIERES ORGANIQUES  
DU SOL

5-112

Terre Totale		Fraction Lourde, apres separation a d: 1,8						Nombre d'echantillons:		
N° Labo.										
Ref. Demandeur :										
Terre Totale	C ‰									
	N ‰									
	C / N									
Separation Densimetrique à d = 1.8	Fraction Legere	%								
		C ‰								
		N ‰								
	Fraction Lourde	C / N								
		%								
		C ‰								
		N ‰								
		C / N								
Methode d'Extraction	PO <sub>4</sub> H <sup>3</sup> 2M NaOH N/10	Acides	totaux (pyro.)							
			Extr. <sup>on</sup> pH 7&10							
			Extr. <sup>on</sup> pH 12							
		Fulvique en	Libres (PO <sub>4</sub> H <sup>3</sup> )							
			C ‰							
			Liés (NaOH)							
	P <sup>2</sup> O <sub>7</sub> Na <sup>4</sup> pH 7&10 NaOH pH 12	Acides	Totaux (pyro.)							
			Extr. <sup>on</sup> pH 7&10							
		Humique en	Extr. <sup>on</sup> pH 12							
			C ‰	Totaux (NaOH)						
	P <sup>2</sup> O <sub>7</sub> Na <sup>4</sup> 0.1M	Separation par Electrophorese des A.H. ‰	A.H. Gris							
			A.H. Intermed.							
			A.H. Bruns							
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Humine	%								
		C ‰								
		N ‰								
		C / N								
	Calculs Derives	A.F. totaux								
A.H. totaux										
A.F. / A.H.										
M.H.T.										
Coefficient d'humification										
A.H. Gris / A.H. Bruns										
A.H. Gris / A.H. Totaux										

GENERALITES	SOLS
	Matières Humiques
	Extraction au Pyrophosphate

## PRINCIPE

Les matières humiques totales du sol sont extraites par une solution de pyrophosphate de sodium 0,1 M.

Sur une partie aliquote de cette solution, les "Matières Humiques totales" (M.H.T.) sont dosées par une oxydation sulfochromique.

Sur une autre partie aliquote, les "Acides Humiques" (A.H.) sont précipités par  $\text{SO}_4 \text{H}^2$ , séparés, redissous dans la soude et dosés de la même façon que M.H.T.

Les acides fulviques représentent la différence entre les 2 dosages

$$\text{M.H.T.} - \text{A.H.} = \text{A.F.}$$

Tous les résultats sont exprimés en Carbone ‰.

## REPETABILITE

4 échantillons ont été analysés 10 fois à des intervalles de plusieurs mois, répartis sur une période de 2 ans  $\frac{1}{2}$ ; Nous avons obtenu les écarts-type suivants : (toutes les valeurs sont exprimées en ‰)

		Matières Humiques Totales		Acides Humiques		Acides Fulviques (par différence)		
		Valeur moyenne	écart type	Valeur moyenne	Ecart type	Valeur moyenne	Ecart type	
		!	!	!	!	!	!	
Echantillons	X	4,12	0,34	1,69	0,21	2,43	0,20	
	U	5,75	0,39	2,49	0,11	3,24	0,29	
	Z	3,25	0,25	1,89	0,08	1,42	0,16	
	T	9,18	0,40	4,57	0,14	4,61	0,44	$\frac{1}{2}$

## RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 4 séries de 12 échantillons par semaine.

MATERIEL	S O L S
	Dosage des Matières humiques totales

### Matériel

- 1 agitateur rotatif
- 1 centrifugeuse
- 1 étuve réglée à 60°
- 1 burette automatique
- 1 zipette 10 ml
- 1 pH mètre
- 1 agitateur magnétique + barreaux
- 24 tubes en inox de 275 ml + 24 bouchons caoutchouc
- 24 tubes en polyéthylène de 275 ml
- 24 tubes en polyéthylène de 100 ml
- 24 entonnoirs  $\varnothing$  70 mm tige courte
- 24 filtres rouges  $\varnothing$  125 mm
- 24 erlens de 200 ml
- 50 erlens de 250 ml large ouverture
- 1 jeu de pipettes de 5 à 100 ml

### Produits pour 1.000 échantillons

- Pyrophosphate de Sodium R.P. 5 kg
- Sulfate de Sodium R.P. anhydre 1 kg
- Bichromate de Potassium R.P. 1 kg
- Fluorure de Sodium R.P. 6 kg
- Diphénylamine 1 g
- Sel de Mohr R.P. 4 kg
- Acide sulfurique concentré R.P. 35 kg (environ 12 l.)
- Soude R.P.
- Filtres rouges (rapides)  $\varnothing$  125 mm 1.000

PREPARATION DES REACTIFS	S O L S
	Dosage des Matières Humiques Totales

A. - Solution de pyrophosphate de Na 0,1 M (pH voisin de 10)

Préparer 5 litres de solution : peser 223 g de Pyrophosphate de Na ( $10 \text{ H}_2\text{O}$ ) R.P. dans 5 litres d'eau permutée. (Après dissolution totale vérifier le pH qui doit être compris entre 10 et 10,3)

B. - Solution sulfochromique à 2 %

Préparer environ 2 litres de mélange. Peser 40 g de bichromate de potassium R.P., les transvaser dans un bécher de 3 litres forme haute. Ajouter à l'éprouvette 1.000 ml d'eau permutée. Placer le bécher dans un évier contenant de l'eau. Ajouter très lentement et en remuant avec un agitateur de verre, 1.000 ml d'Acide sulfurique concentré R.P. Attendre que ce mélange soit bien refroidi pour le transvaser dans les flacons.

C. - Solution de Sel de Mohr environ 0,2 N

Préparer environ 2 litres de solution : peser 157 g de Sel de Mohr R.P., les transvaser dans un bécher de 3 litres. Ajouter 1960 ml d'eau permutée et 40 ml d'Acide sulfurique à l'éprouvette. Homogénéiser avant de transvaser dans les flacons.

D. - Solution de bichromate N

Peser très exactement 49,04 g de bichromate de Potassium R.P. séché à l'étuve à  $105^\circ \text{C}$ . Les dissoudre dans de l'eau bidistillée. Jauger à 1.000 ml.

E. - Solution d'acide sulfurique environ N/10

Pour un litre ajouter 2,7 ml d'acide sulfurique concentré à 1.000 ml d'eau permutée. Homogénéiser.

F. - Solution de soude environ N/10

Pour un litre, dissoudre 4 g de soude en pastille dans 1.000 ml d'eau permutée.

G. -  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1/2

H. - Solution de diphénylamine

Dissoudre 0,5 g de diphénylamine dans 100 ml d'acide sulfurique concentré.

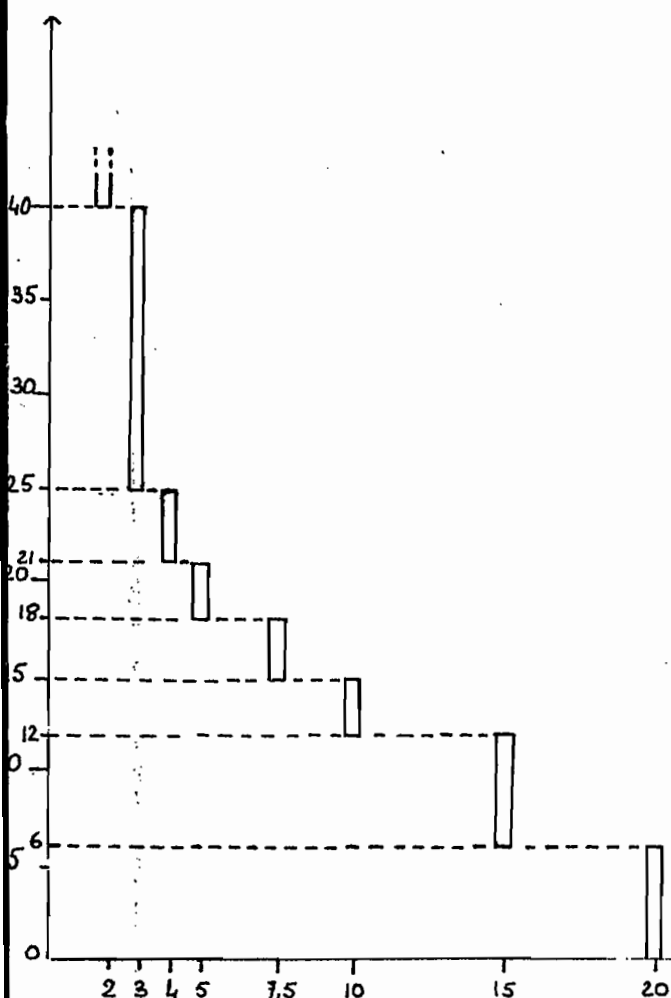
Verser doucement cette solution dans 20ml d'eau bidistillée. Bien mélanger. Transvaser dans un flacon coloré compte-gouttes.

# Extraction des Matieres humiques totales d'un sol

Pesées en fonction du .% de Carbone organique

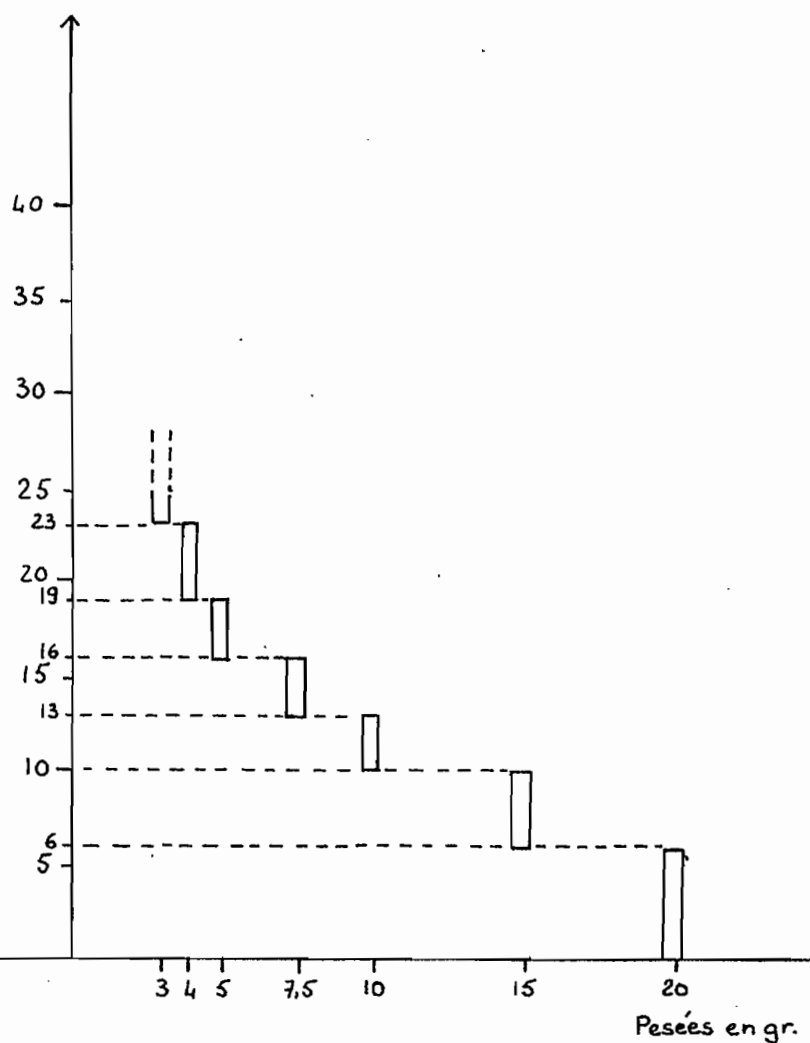
①

Carbone % Sols de Côte d'Ivoire Forestière



②

Carbone % échantillons agronomiques



Pesées en gr.



MODE OPERATOIRE	S O L S
	Dosage des Matières Humiques Totales

Chaque série compte **12** échantillons.

### I.- Extraction

- une prise de terre comprise entre 5 et 20 g, (suivant la richesse en carbone) broyée à 0,1 mm, est placée dans un tube en Inox de 275 ml.
- ajouter à la pipette 100 ml de solution de Pyrophosphate 0,1 M
- Fermer le tube et agiter 2 heures à l'agitateur rotatif.
- Laisser en contact une nuit et agiter de nouveau 5 minutes avant de procéder à la centrifugation à 3.000 t/min. pendant 15 minutes.
- Filtrer le liquide surnageant sur filtre rapide dans un erlen de 200 ml.

### II.- Elimination de l'argile

- Dans un tube de polyéthylène de 275 ml peser 1 g de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  ajouter le filtrat précédent. Bien dissoudre et attendre au moins 4 heures que l'argile se dépose.
- Centrifuger 5 minutes à 3.000 Tours/minute
- Décanner dans un erlen de 200 ml

### III. - Dosage des Matières Humiques Totales

- un prélèvement compris entre 10 et 40 ml du filtrat précédent est placé dans un erlen de 250 ml large ouverture. (le prélèvement est choisi en fonction de la richesse en matières humiques)
- l'erlen est placé dans l'étuve à 60° jusqu'à évaporation totale du liquide.

#### Blanc

- Ajouter à la pipette 10 ml de la solution de  $\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ K}_2$  à 2 % sur le résidu sec.
- Placer un petit entonnoir et une bille de verre sur le col de l'erlen.
- Porter sur une plaque chauffante à 220° environ.
- Maintenir l'ébullition exactement 5 minutes, comptées à partir de la première goutte de condensation tombant de la tige de l'entonnoir.
- Sortir de la plaque chauffante . Rincer l'entonnoir et la bille.

- ajouter 200 ml d'eau permutée
- 3 g environ de fluorure de sodium
- 5 gouttes de diphénylamine
- Doser par le Sel de Mohr 0,2 N

#### IV. - Séparation des acides Humiques des Matières humiques Totales

- Sur le filtrat restant faire un prélèvement de 40 ou 50 ml et le placer dans un tube en polyéthylène de 100 ml.
- précipiter sous pH mètre, les acides Humiques avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1/2 jusqu'à pH 1,2
- laisser reposer 4 heures minimum.
- centrifuger 5 minutes à 6.000 tours/minutes
- jeter le surnageant (acides fulviques)
- rincer le culot avec 20 ml d'acide sulfurique N/10
- centrifuger et jeter le liquide de lavage
- rincer le culot avec 50 ml d'eau distillée
- centrifuger et jeter l'eau de rinçage
- le culot des acides Humiques est redissous dans 10 ml de soude N/10
- Cette solution est transvasée dans un erlen de 250 ml large ouverture et mise à sécher à l'étuve à 60°

#### BLANC

- Dans un erlen on met 10 ml de NaOH N/10 que l'on met à sécher avec les échantillons et sera dosé comme les échantillons
- Le dosage des acides Humiques est le même que celui des matières Humiques totales.

#### TEMOIN

- Titrer le Sel de Mohr par la solution  $\text{Cr}_2\text{O}_7$   $\text{K}_2\text{N}$
- prendre 5 ml de  $\text{Cr}_2\text{O}_7$   $\text{K}_2\text{N}$  ajouter 200 ml d'eau 3 ml d'acide sulfurique concentré, 3 g de fluorure 5 gouttes de diphénylamine, faire le dosage comme pour les échantillons.

#### V. - Calculs

1 ml de la solution de Sel de Mohr N correspond à 3mg de Carbone.

1 ml de la solution de Sel de Mohr 0,2 N correspond à

$$3 \text{ mg de C} \times 0,2 = 0,6 \text{ mg de Carbone}$$

V nombre de cc de la solution de Sel de Mohr pour le Blanc

V' nombre de cc de la solution de Sel de Mohr pour l'essai

$$\frac{(V - V') \times 0,6 \text{ mg} \times 1.000}{\text{Poids de terre en g correspondant au prélèvement}} = C \text{ g}^{\circ}/\text{oo}$$

Poids de terre en g correspondant au prélèvement

## VI. - Remarques

Le rapport sol/solution est bon lorsque les 3/4 minimum de la solution d'extraction sont utilisés pour les deux dosages, si cette proportion n'est pas respectée il faut diminuer la prise de terre.

Pour que l'oxydation s'effectue dans les meilleures conditions le rapport  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  réduit/ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  en excès, doit être compris entre 0,6 et 1,65.

Toutefois l'expérience montre que les limites sont plus larges

- la teneur en Carbone des Acides Fulviques s'obtient par différence:

$$C^{\circ}/\text{oo A.F.} = C^{\circ}/\text{oo M.H.T.} - C^{\circ}/\text{oo A.H.}$$

- le coefficient d'humification est :

$$\frac{C^{\circ}/\text{oo des M.T.H.} \times 100}{C^{\circ}/\text{oo total}} = \text{Carbone humifié \%}$$

## BLANC

Dans un erlen on fait un prélèvement de 100 ml de la solution de pyrophosphate de Na, on ajoute 1 g de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$

Sur cette solution faire un prélèvement égal au maximum des prélèvements pour le dosage de M.H.T. Mettre à sécher à l'étuve, doser en même temps que les échantillons.

[illegible]



GENERALITES MATERIEL ET PRODUITS	S O L S
	Matières Humiques Totales sur la Fraction lourde

## I. - Principe

Sur un échantillon de culot de sol broyé à 0,1 mm (voir méthode de séparation densimétrique), on fait agir successivement des solutions d'extractions dont le pH varie de 7,0 à 12,0. Les deux premières extractions (pH 7 et pH 10) donnant généralement des quantités assez faibles de Matières humiques totales, on les regroupe pour travailler sur des volumes de solution plus importants. Sur chacune de ces extractions (soient pH 7 + 10 et 12) on dose les Matières humiques totales et les acides Humiques par la méthode classique (oxydation sulfochromique). On travaille sur des quantités de sol assez importantes, ce qui permet sur les solutions d'extractions restantes de précipiter les Acides Humiques et d'en faire l'électrophorèse.

## II. - Matériel

Les séries sont de 12 échantillons.

- plaque chauffante
- 1 agitateur rotatif
- 1 centrifugeuse à 6 pots de 275 ml
- 1 étuve réglée à 60°
- 1 burette automatique
- 1 pipette de 10 ml
- 1 pH mètre
- 1 agitateur magnétique + barreaux
- 12 tubes de centrifugeuse en Inox de 275 ml + bouchons de caoutchouc
- 24 tubes de centrifugeuse en polyéthylène de 275 ml + bouchons
- 12 erlens de 500 ml
- 12 erlens de 200 ml
- 12 entonnoirs Ø 100 mm tige courte
- 26 erlens de 250 ml large ouverture
- 26 entonnoirs Ø 70 mm tige courte
- billes de verre.

## III. - Produits pour 1.000 échantillons

- Pyrophosphate de Sodium RP : 20 kg
- Sulfate de Sodium anhydre RP : 20 kg

- Chlorure de Sodium RP : 4 kg
- Dichromate de Potassium RP : 2 kg
- Fluorure de Sodium RP : 12 kg
- Diphénylamine : 2 g
- Sel de Mohr RP : 8 kg
- Acide Sulfurique concentré : 70 kg (environ 26 litres)
- Acide Chlorhydrique concentré : 1 litre
- Soude RP : 1 kg
- Filtres rouges Ø 185 mm : 1.000

PREPARATION DES REACTIS	S O L S
	Matières Humiques Totales sur la fraction lourde

Solution A : pyrophosphate de sodium 0,1 M +  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  7,5 %  
à pH 7,0

Préparer 5 litres de solution : peser 223 g de pyrophosphate de Na ( $10 \text{ H}_2\text{O}$ ) les dissoudre dans 5 litres d'eau. Mettre sur un agitateur magnétique et ajouter par petites fractions 375 g de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhydre. Ajuster le pH à 7,0 avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  au 1/2

Solution B : pyrophosphate de Sodium 0,1 M à pH 10,2

Préparer 5 litres de solution : peser 223 g de pyrophosphate de Na . Les dissoudre dans 5 litres d'eau. Contrôler le pH qui doit être compris entre 10,0 et 10,3

Solution C : NaOH N/10 à pH 12,0

Préparer 5 litres de solution : peser 20 g de soude en pastilles, les dissoudre dans 5 litres d'eau. Contrôler le pH qui doit être compris entre 11,7 et 12,0

Les autres réactifs sont les mêmes que pour la méthode d'extraction simple des Matières Humiques Totales.



MODE OPERATOIRE	S O L S
	Matières Humiques Totales sur la fraction lourde

## I. - Extractions

Peser entre 10 et 40 g de Culot broyé à 0,1 mm (suivant sa teneur en Carbone Total) - cf. graphique n° 3

Les placer dans un tube en Inox de 275 ml avec 200 ml de la solution d'extraction A (mesurés à la pipette)

- fermer le tube et mettre une heure sur l'agitateur rotatif
- centrifuger 10 minutes à 3.000 tours/minute
- filtrer le liquide surnageant sur un filtre rouge Ø 185 mm dans un erlen de 500 ml (extraction A)
- remettre le culot en suspension avec 200 ml de la solution d'extraction B
- fermer le tube et mettre une heure sur l'agitateur rotatif
- centrifuger 15 minutes à 3.000 tours/minute
- filtrer le liquide surnageant sur le même filtre et dans le même erlen que A. On obtient environ 400 ml de mélange A + B
- remettre le culot en suspension avec 200 ml de la solution d'extraction C
- procéder comme pour les deux premières extractions
- filtrer le liquide surnageant sur le même filtre mais dans un erlen de 200 ml (extraction C)

## II. - Séparation de l'argile

### a) Dosages chimiques

- Peser 2 g de sulfate de Sodium dans un tube de centrifugeuse en polyéthylène de 275 ml. Ajouter à l'éprouvette 200 ml du mélange des filtrats A + B
- Dans un autre tube en polyéthylène peser 1 g de  $SO_4 Na_2$  ajouter à l'éprouvette 100 ml du filtrat C. Lorsque l'argile est bien déposée, (environ 4 heures), centrifuger 10 minutes à 3.000 tours/minutes. Décanter les filtrats dans des erlens.
- Procéder comme pour la méthode à une seule extraction
  - un prélèvement pour doser les Matières Humiques Totales
  - un autre prélèvement où sont précipités les Acides Humiques (pH compris entre 1,1 et 1,3) lavés redissous et dosés

Pour un échantillon on a donc : 1 dosage M.H.T.(A + B)

1 dosage A.H. (A + B) - 1 dosage M.H.T. (C) - 1 dosage A.H. (C)

b) Solutions pour électrophorèses

- Séparer l'argile comme pour les dosages chimiques mais remplacer le sulfate de Sodium par du chlorure de Sodium (l'ion  $\text{Cl}^-$  s'élimine plus facilement que  $\text{SO}_4$  au cours des lavages)
- Sur les filtrats restants (A + B et C) précipiter les Acides Humiques à pH 1,2 avec  $\text{ClH } 1/2$   
Laver les acides humiques obtenus avec  $\text{ClH N/10}$   
Faire un dernier rinçage à l'eau  
Redissoudre les acides Humiques dans  $\text{NaOH N}$  à raison de 12,5 mg de Carbone des A.H. par ml de  $\text{NaOH N}$  (faire le calcul à partir du  $^{\circ}/_{\text{oo}}$  d'A.H. obtenu par le dosage chimique)  
Lorsque tous les A.H. sont bien redissous, centrifuger 5 minutes à 2.000 tours/minutes pour éliminer le peu d'argile qui pourrait rester en suspension.  
Transvaser cette solution d'A.H. dans de petits tubes à hémolyse  
Boucher et conserver au réfrigérateur (environ 1 mois)

BLANCS

Comme pour la méthode à une seule extraction faire un blanc avec les solutions d'extraction A + B et sur la solution d'extraction C

Calculs

Ils sont les mêmes que pour la méthode à une seule extraction (1 ml de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,2 N oxyde 0,6 mg de Carbone)

Remarques

Sur le culot restant une seconde extraction avec 200 ml de solution C peut être faite.

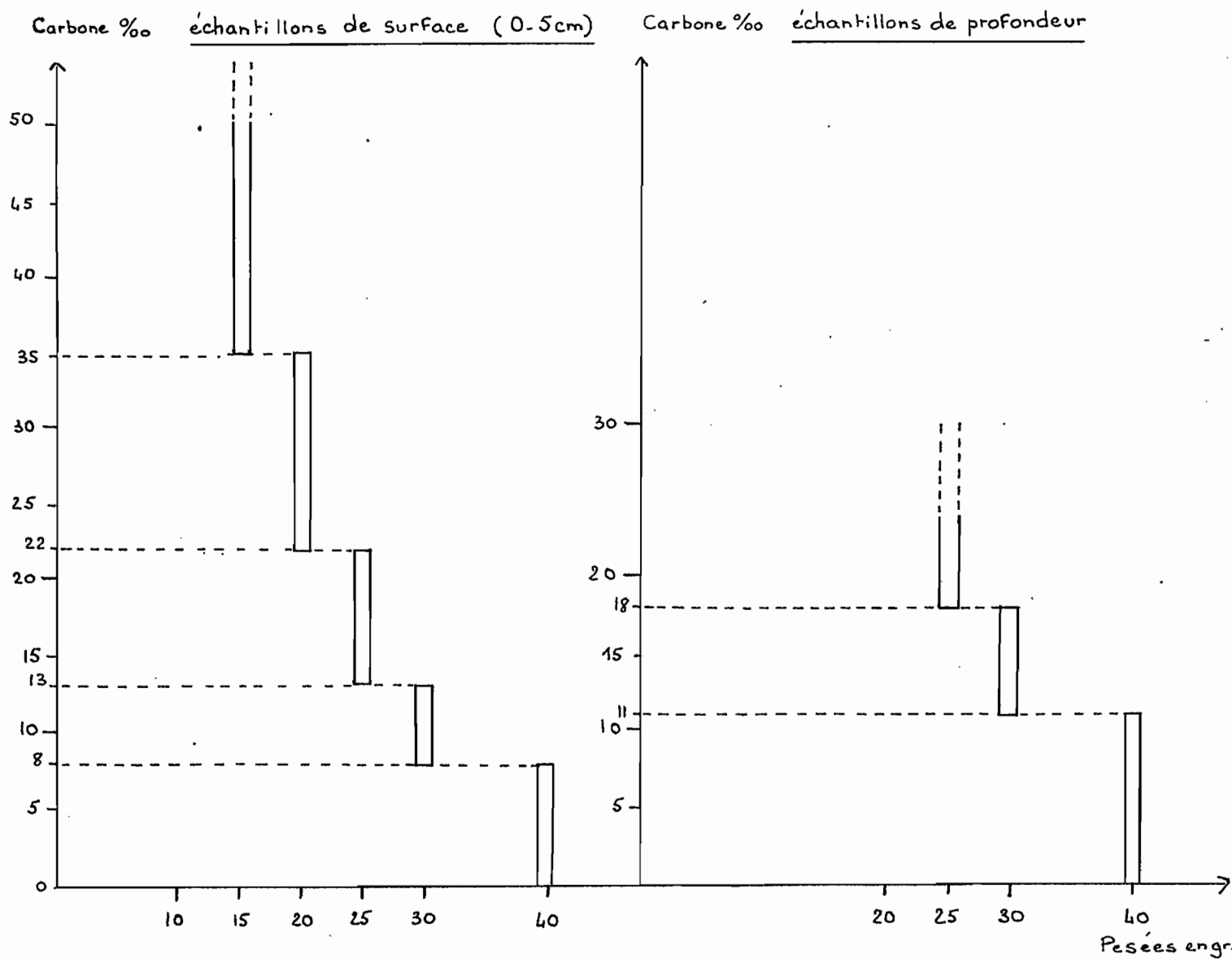
Si le rapport sol/solution a été bien choisi, cette deuxième extraction donne des résultats très faibles.

Le rapport sol/solution d'extraction ne doit pas être inférieur à 1/5 (40 g/200 ml)

③

# Extractions successives des Matières humiques totales du culot

Pesées en fonction du % de Carbone organique  
(Sols de Côte d'Ivoire forestière)



GENERALITES	SOLS
	Humus Méthode DABIN

## PRINCIPE

- Un prétraitement à l'acide phosphorique 2 M permet d'extraire les acides fulviques libres, en séparant les débris végétaux non humifiés. 3 traitements successifs de 30 min. chacun sont suffisants pour extraire la quasi totalité des acides fulviques "libres".
- Après lavage à l'eau (3 opérations successives de 15 min. chacune), on opère une extraction à la soude N/10, en 3 opérations de 6 h. chacune.
- On effectue sur les matières humiques extraites à la soude, la séparation acides humiques / acides fulviques et le dosage séparé des acides fulviques libres.
- Le carbone restant dans l'"humine" est également dosé et l'on effectue le bilan de ces divers dosages et du carbone organique total. Ce bilan est généralement négatif de 10 à 20%.

## PRISE d'ESSAI

Utiliser le tableau établi pour la méthode précédente. "Humus par extractions successives".

## REPETABILITE

Lorsque cette méthode a été mise à l'analyse de série, nous avons effectué 6 analyses de 3 échantillons différents. Nous en avons tiré les écarts type ci-dessous. Toutefois, il faut bien remarquer que ce sont là des résultats obtenus alors que les opérateurs n'avaient aucune habitude de cette méthode et l'on peut espérer, qu'après un certain rodage, les écarts seront réduits.

Echantillon	A F Libre		A F extraits NaOH		A H extraits NaOH		Total Humus Extraits	
	Co/oo	Ecart	Co/oo	Ecart	Co/oo	Ecart	Co/oo	Ecart
	!	type	!	type	!	type	!	type
X	1,27	0,14	2,48	0,40	3,14	0,77	6,88	0,72
Z	0,95	0,05	1,30	0,17	4,83	0,06	7,08	0,16
T	2,13	0,06	4,91	0,82	8,56	1,10	15,60	0,38

N .B. Les différences les plus importantes semblent provenir de la séparation Acides Humiques/acides Fulviques plus tôt que de l'extraction qui a une très bonne répétabilité.

#### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer l'analyse de 12 échantillons par semaine.

#### PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour EFFECTUER 1000 DETERMINATIONS

<u>Matériel</u>	12 tubes acier inox 275cc, pour centrifugeuse avec bouchons caoutchouc
	12 tubes polyéthylène 200cc " " " "
	12 tubes " 100cc " " " "
	30 fioles jaugées 500 cc bouchées
	15 " " 250 cc "
	15 " " 200 cc "
	2 pipettes jaugées 5 cc
	2 " " 10 cc
	2 " " 50 cc
	2 éprouvettes graduées 50 cc
	2 " " 100 cc
	2 " " 200 cc
	30 entonnoirs verre tige courte $\phi$ 70 mm
	15 verres de montre $\phi$ 70 mm
	15 bechers 250 cc
	15 bechers 400 cc
	30 erlens 500 cc col large
	30 erlens 250 cc col large
	15 boîtes à tare $\phi$ 70 mm
	200 g billes de verre $\phi$ 4 mm
	15 barreaux magnétiques l = 24mm $\phi$ 6 mm
	1100 pilluliers 10 cc (type antibiotiques)
	1100 sachets plastique 10 x 15 cm
	50 flacons polyéthylène 250cc bouchés à vis
	50 " " 500cc " "
<u>Produits</u>	50 l Acide phosphorique 2 kg Soude caustique
	2300 papier filtre "durci" $\phi$ 110 mm
	7 kg Sulfate de soude anhydre
	5 kg Chlorure de sodium
	10 kg Fluorure de sodium
	2 g Diphenylamine
	20 l Acide sulfurique
	6 kg Sel de Mohr
	1 kg Bichromate de potassium

PREPARATION DES SOLUTIONS	SOLS
	HUMUS ( Méthode DABIN )

### ACIDE PHOSPHORIQUE ~ 2 M

Mesurer 272 cm<sup>3</sup> d'acide phosphorique, le plus exactement possible avec une éprouvette de 500 cc. Verser dans un ballon jaugé de 2 l. Compléter avec de l'eau bidistillée. Bien agiter; conserver en flacon de verre. Graisser le bouchon avec une goutte d'acide phosphorique concentré.

### SOUDE ~ N/10

Peser 8 g. de Soude Caustique dans un becher de 400 cc, ajouter de l'eau bidistillée en agitant constamment; Quand la solution est refroidie, passer en ballon jaugé de 2 l. Compléter avec de l'eau bidistillée. Conserver en flacon de verre avec un bouchon de caoutchouc ou de plastique.

### SOUDE 10 ~ N

Peser 400 g. de soude caustique dans un becher de 2 l. Verser dessus, en agitant constamment, 0,800 l. d'eau bidistillée. Quand la solution est refroidie, passer en fiole jaugée d'un litre et compléter. Conserver en flacon de verre bouché caoutchouc ou plastique.

### SOUDE ~ N

Mélanger 50 cc de soude 10 N avec 450 cc d'eau bidistillée. Conserver en flacon de verre bouché caoutchouc ou plastique.

### ACIDE SULFURIQUE AU 1/2

Placer 500 cc d'eau bidistillée dans un becher de 2 l. verser avec précautions et en agitant constamment, 500 cc d'acide sulfurique concentré. Mettre à refroidir, puis conserver en flacon de verre bouché émeri. Graisser le bouchon avec une goutte d'acide sulfurique concentré.

### ACIDE SULFURIQUE AU 1/4

Mesurer 50 cc d'acide sulfurique au 1/2, verser dans 50 cc d'eau bidistillée en agitant constamment. Laisser refroidir, puis conserver en flacon de verre bouché émeri. Graisser le bouchon avec une goutte d'acide sulfurique concentré.

### ACIDE SULFURIQUE ~ N/10

Placer dans un becher de 1 l., environ 700 cc d'eau bidistillée. Verser dedans, lentement (avec une burette), en agitant constamment, 5,5 cc d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir puis transvaser en fiole jaugée de 2l.

.../...

Conserver en flacon de verre bouché émeri. Ne pas mettre de graisse sur le bouchon.

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE AU 1/2

Mélanger 500 cc d'acide chlorhydrique concentré avec 500 cc d'eau bidistillée.

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE AU 1/4

Mélanger 50 cc d'acide chlorhydrique au 1/2 avec 50 cc d'eau bidistillée.

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE ~ N/10

Dans un ballon jaugé de 2 l., verser avec une burette, 33,4 cc d'acide chlorhydrique au 1/2. Compléter le volume à 2 l. avec de l'eau bidistillée.

#### SOLUTION SULFOCHROMIQUE à 2 %

Préparer env. 2 l. de mélange. Peser 40 g. de bichromate de Potassium R.P., les transvaser dans un becher de 3 l. forme haute. Ajouter 1.000 ml. d'eau permutée. Placer le becher dans un évier contenant de l'eau. Ajouter très lentement et en remuant avec un agitateur de verre, 1.000 ml. d'acide sulfurique concentré R.P. Attendre que le mélange soit bien refroidi pour le transvaser dans les flacons.

#### SOLUTION DE SEL DE MOHR ~ 0,2 N

Préparer env. 2 l. de solution : peser 157 g. de Sel de Mohr R.P., les transvaser dans un becher de 3 l. Ajouter 1.960 ml d'eau permutée et 40 ml. d'acide sulfurique à l'éprouvette. Homogénéiser avant de transvaser dans les flacons.

#### SOLUTION DE DIPHENYLAMINE

Dissoudre 0,5 g de diphénylamine dans 100 ml. d'acide sulfurique concentré. Verser doucement cette solution dans 20 ml d'eau bidistillée. Bien mélanger. transvaser dans un flacon coloré (compte-gouttes.)

MODE OPERATOIRE	SOLS
	HUMUS (Méthode DABIN)

- On opère sur la terre séchée à l'air et broyée à 0,2 mm .
- Les séries d'analyses sont de 12 échantillons .

# I - PRETRAITEMENT PHOSPHORIQUE (feuille de travail ①) Prélèvement de l'échantillon

- L'échantillon est prélevé avec les précautions habituelles:  
La totalité du sachet étant versée dans un plateau, la poudre est soigneusement mélangée, étalée et l'on prélève sur toute l'épaisseur de la couche selon les médianes et diagonales.

- Peser le poids d'échantillon indiqué dans la colonne P.E. de la feuille de travail - placer le sol dans un tube de centrifugeuse (de 200 cc) en plastique.

## Traitements acides

- Ajouter dans chaque tube 100 cc d'acide phosphorique 2 M.  
- Monter les tubes sur l'agitateur et faire tourner durant 30 mn.  
- Pendant l'agitation, préparer une série de fioles jaugées de 500 cc placées sous un banc de filtration - préparer au-dessus des entonnoirs de  $\varnothing$  70 mm garnis de papier filtre durcis (Prolabo  $\rightarrow$  bande grise ou Schleicher et Schüll n° 1507) de  $\varnothing$  110 mm - ces entonnoirs sont recouverts de verres de montre.

- Après 30 minutes d'agitation les 6 premiers tubes sont centrifugés 15 minutes à 5200 t/mn.

- Décanter alors le liquide clair sur les entonnoirs au-dessus des fioles correspondantes en prenant garde à ne pas perdre de sol. Le papier filtre ne doit arrêter que des matières Végétales (fractions légères)

- Cocher sur la feuille d'analyse le cadre correspondant à cette opération.

- Ajouter aussitôt dans les tubes 100 cc d'acide phosphorique 2 M.

- Pendant la filtration, on a opéré la centrifugation des 6 autres tubes et on les décante sur filtre de la même manière.

- Opérer une 2<sup>ème</sup> agitation de 30 minutes suivie de centrifugation et décantation dans les mêmes fioles de 500 cc.

- Opérer ensuite un 3<sup>ème</sup> traitement de la même manière.

Lavages à l'eau - Après ce 3<sup>ème</sup> traitement acide et la 3<sup>ème</sup> décantation sur filtre, ajouter dans chaque tube 70 cc d'eau bidistillée.

- Agiter pendant 15 minutes, puis centrifuger 5 mn à 3000 t/mn et decanter la solution aqueuse dans un bécher de 250 cc forme haute .

- Opérer un 2<sup>ème</sup> lavage de la même façon - puis un 3<sup>ème</sup>. Decanter les solutions aqueuses dans le même bécher de 250 cc - ajouter 1 goutte d'acide phosphorique concentré - centrifuger 15 minutes - puis decanter sur filtre - le résidu de centrifugation est joint au 1er culot.

- Enlever alors les fioles jaugées, les remplacer par des béchers et continuer à decanter sur filtre les eaux de lavage - la solution s'écoulant de l'entonnoir doit être à ce moment là, incolore et est jetée - si elle était brune ou marron foncé : prévenir le chef de laboratoire.



.../...

Le papier filtre ne doit alors contenir que des débris végétaux. S'il renfermait une certaine quantité de sol, il faudrait tout passer d'un jet de pissette, (garnie d'acide phosphorique 2 M) dans un tube à centrifuger, ajouter la quantité d'acide suffisante pour atteindre 50 cc. Agiter 5 mn puis centrifuger 15 minutes à 3000 t/mn - La solution est alors filtrée sur papier durci, et le culot de centrifugation est joint au résidu du traitement phosphorique.

- Dans tous les cas, si la colonne fractions légères de la feuille de travail porte l'indication "O" (à conserver) les dépôts retenus par le filtre sont passés d'un jet de pissette dans un becher de 50 cc et séchés à l'étuve à 60° - après séchage les fractions légères seront pesées puis recueillies dans un petit flacon portant la mention "Humus méthode Dabin/- Fractions légères, Ech<sup>ons</sup> n° ... Si la feuille de travail porte l'indication "X", les fractions légères ne sont pas conservées.

Les Solutions Phosphoriques sont complétées à 500 cc avec de l'eau, soigneusement agitées - une aliquote (voir feuille de travail 2 ou 2 bis) est prélevée, placée dans un erlen de 500 cc à col large, mis à évaporer dans l'étuve réglée à 60° -

## II - TRAITEMENT NaOH N/10 (feuille de travail (1) )

### Extraction

Les échantillons sont transférés dans des pots métalliques.

On ajoute dans chacun 100 cc de soude caustique N/10 et l'on agite 6 heures (se reporter au tableau de planning) -

Après ce temps les solutions sont centrifugées 10 mn à 5200 t/mn, puis décantées sans filtrations dans des béchers de 400 cc portant les n<sup>os</sup> des échantillons.

On opère de la même manière une 2eme puis une 3eme extraction - les solutions sodiques étant réunies par échantillons dans les béchers de 400 cc -

### Lavage

Un 1er lavage à l'eau est effectué de la façon décrite pour les traitements phosphoriques - en ajoutant, avant agitation, 1 cc d'acide sulfurique au 1/4 - la solution est décantée après centrifugation dans un bécher de 250 cc - on la neutralise par 2 cc de NaOH 10 N, puis la joint aux 300 cc d'extraction sodique -

Le culot restant est conservé dans les tubes.

### Floculation - Mise à Volume de la Solution d'Extraction

- Si la feuille d'extraction indique "Dosage seul" (12e et 13e colonne), ajouter 4 g de sulfate de soude anhydre aux solutions réunies dans les béchers de 400 cc, bien agiter, laisser reposer une nuit, filtrer sur papier durci au-dessus d'une fiole jaugée de 500 cc - laver à l'eau chargée de sulfate de soude (1 g pour 100 cc) - compléter au trait de jauge - bien homogénéiser → Sol<sup>on</sup> (B)  
Le résidu, resté sur le papier filtre, est transféré d'un jet de pissette dans le tube contenant le résidu d'extraction -

.../...

.../...

- Si la feuille d'extraction indique "Dosage + Electrophorèse" (colonnes 14 à 20)

Les solutions réunies dans le becher de 400 cc sont passées en fioles jaugées de 500 cc, s'il y a un résidu le passer également dans les fioles -

Bien agiter pour homogénéiser, puis prélever 200 cc dans une fiole jaugée bien sèche, sans la rincer avec la solution. - ajouter 2 g de sulfate de soude anhydre, bien agiter, laisser reposer 24 h. - centrifuger et filtrer sur papier durci, au-dessus d'une fiole jaugée de 250 cc - laver avec eau chargée de sulfate de soude (1 g pour 100 cc) - compléter le volume avec eau permutée --> Sol<sup>on</sup> (Bs)

Le résidu, sur filtre, est transféré d'un jet de pissette dans le tube renfermant le culot d'extraction.

Les 300 cc de solution d'extraction restants sont additionnés de 3 g de chlorure de sodium - bien agiter - laisser reposer 1 nuit, centrifuger et filtrer sur papier durci au-dessus d'une fiole jaugée de 500 cc - laver avec eau chargée de chlorure de sodium (1 g pour 100 cc) compléter le volume avec eau permutée --> Sol<sup>on</sup> (B cl)  
Le résidu sur filtre est transféré d'un jet de pissette dans le tube renfermant le culot d'extraction et le résidu de la sol<sup>on</sup> (Bs) -

#### HUMINE

Quel que soit le mode de flocculation utilisé, on est en possession d'un culot d'extraction auquel ont été joint un ou deux résidus de filtration -

On complète le volume à 100 cc avec de l'eau permutée, on ajoute 1 cc d'acide sulfurique au 1/4, on centrifuge et filtre sur papier durci - on lave 3 fois à l'eau et transfère le culot dans une boîte tarée qui est séchée 24 h. à l'étuve réglée à 60° -  
Après séchage, le culot est pesé puis broyé à 100/ et mis en sachet étiqueté "Humine Echantillon n° ..... "

#### III - DOSAGE DES ACIDES FULVIQUES EXTRAITS A L'ACIDE PHOSPHORIQUE (feuilles de travail (2) ou (2 bis))

Une aliquote, indiquée sur la feuille de travail (colonne C), est soigneusement mesurée dans un erlen de 250 cc à col large, et placée dans une étuve réglée à 60° jusqu'à évaporation totale du liquide.

- Ajouter ensuite 10 cc, mesurés à la pipette, de la solution de sulfo-chromique à 2% de bichromate de potassium. Placer un petit entonnoir garni d'une bille de verre pour obturer l'erlen et porter à ébullition sur plaque chauffante.

- Maintenir l'ébullition durant exactement 5 minutes comptées à partir du moment où la 1ère goutte de condensation tombe de la tige de l'entonnoir.

- Sortir de sur la plaque chauffante, rincer l'entonnoir et la bille.

- Ajouter 200 cc d'eau permutée, puis 3 g. environ de fluorure de Sodium (mesure) et 5 gouttes de diphenylamine.

- Titrer par le sel de Mohr 0,2 N. La solution passe du marron vert sombre au violet puis au vert clair, l'apparition de cette dernière teinte étant le point de virage.

Blanc (à effectuer avec chaque série).

- Placer, dans un erlen, 10 cc de sulfo-chromique à 2 %.

- "Faire bouillir puis ajouter les divers réactifs comme décrit ci-dessus et titrer de la même façon.

.../...

Titre du sel de Mohr ( à effectuer avec chaque série )

- Mesurer très exactement , à la pipette, 5 cc de solution de bichromate de Potassium N . Ajouter 200 cc d'eau, 3 cc d'acide sulfurique concentré, 5 gouttes de diphénylamine, 3 g. de fluorure de sodium et effectuer le dosage comme ci-dessus.

IV SEPARATION DES ACIDES HUMIQUES ET FULVIQUES

feuilles de travail (2) ou (2bis) et (3)

a) en vue du dosage ( solution (B) )

Matières Humiques Totales ( M.H.T. )

- Prélever une partie aliquote de la solution (B) et la placer dans un erlen de 250 cc à col large.
- L'erlen est placé dans une étuve à 60° jusqu'à évaporation totale du liquide.
- Après évaporation, ajouter sur le résidu, 10 cc très exactement mesurés de solution sulfo-chromique à 2%.
- Opérer ensuite très exactement comme il est décrit au chap.III pour le "dosage des Acides Fulviques" y compris le "Blanc" et le "Titre du sel de Mohr".

Séparation des Acides Humiques

- Prélever une partie aliquote de la solution (B) et la placer dans un tube à centrifuger de 100 cc.
- Placer dedans un petit barreau magnétique et porter sous pH mètre.
- Ajouter goutte à goutte de l'acide sulfurique au 1/2 jusqu'à obtenir pH 1,2.
- Rincer les électrodes et le barreau magnétique avec de l'acide sulfurique N/10 et laisser reposer 4 h.
- Après ce temps là, centrifuger 5 m. à 6.000 t/mn, puis décanner soigneusement le liquide clair surnageant.
- Verser 50 cc d'acide sulfurique N/10 dans ce tube. Bien agiter le dépôt pour tout mettre en suspension. Centrifuger à nouveau 5 m. à 6.000 t/mn. Décanner.
- Faire un 2ième lavage en utilisant uniquement de l'eau bidistillée.
- Après le 2ième lavage, dissoudre les acides humiques par 10 cc de soude N/10. Agiter le résidu jusqu'à parfaite dissolution, passer en erlen de 250 cc à col large, rincer le tube à l'eau bidistillée, passer l'eau de rinçage dans l'erlen et placer celui-ci dans l'étuve à 60° jusqu'à évaporation totale du liquide.
- Après évaporation, ajouter sur le résidu, 10 cc de sulfo-chromique à 2%.
- Opérer ensuite très exactement comme il est décrit au chap.III " Dosage des Acides Fulviques" y compris le "Blanc" et le "Titre du sel de Mohr".

b) en vue du dosage et de l'electrophorèse (solutions (Bs) et (Bcl) )

Matières Humiques Totales

- Opérer comme indiqué au paragraphe a) ci-dessus en prélevant une aliquote de la solution (Bs)

Séparation des Acides Humiques en vue du dosage

- Opérer comme indiqué au paragraphe a) ci-dessus en prélevant une aliquote de la solution (Bs)

Séparation des Acides Humiques en vue de l'électrophorèse

- Prélever une aliquote de la solution (B cl) et la placer dans un tube à centrifuger de 100 cc.
  - Placer dedans un petit barreau magnétique et porter sous pH mètre.
  - Ajouter, goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique au 1/2 jusqu'à obtenir un pH de 1;2
  - Rincer les electrodes et le barreau magnétique avec de l'acide chlorhydrique N/10, laisser reposer 4 heures.
  - Après ce temps-là, centrifuger 5 minutes à 6.000 tours/minutes puis décanter le liquide clair surnageant.
  - Verser 50 cc d'acide chlorhydrique N/10 dans le tube. Bien agiter le dépôt pour tout mettre en suspension. Centrifuger à nouveau 5 minutes à 6.000 t/m. Décanter.
  - Faire un 2ième lavage en utilisant uniquement de l'eau bidistillée.
  - Après ce 2ième lavage, dissoudre les acides humiques par la quantité indiquée de soude caustique N.
- Quand la dissolution est terminée, passer dans un petit flacon de verre sans laver ni rincer le tube. Boucher, étiqueter et conserver au réfrigérateur jusqu'au moment de l'électrophorèse.



Sols  
Humus (methode Dabin)

Operateur :

Transcri's

**Série**

Item =

(visa)

le . . . . .

Commence

*Termine*

Verifié

Relève

Nombre

10. . . . .

10. . . . .

(Visa)

d'activité.

d'échant 043

2.

Dosage acides fulviques  
extraits à l'acide.  
Préparation AF/AH pour  
dosage seulement

[illegible]

\* chiffres à relever sur feuille "① Extraction"

\*\*\* après chaque opération, cocher le cadre correspondant :

५७५











## CHAPITRE IV

SEPARATION des ACIDES HUMIQUES

par ELECTROPHORESE sur PAPIER

---

PRINCIPE PRODUITS ET MATERIEL	S O L S
	Fractionnement des Acides Humiques par l'électrophorèse sur papier

### PRINCIPE

Le dosage chimique des Acides Humiques d'un sol peut être complété par un fractionnement par électrophorèse de ces Acides Humiques en Acides Humiques gris (très polymérisés) et en Acides Humiques bruns (peu polymérisés).

Le pourcentage des Acides Humiques gris est une des valeurs caractéristiques qui permettent de définir les Matières Humiques.

### MATERIEL

- Cuve à électrophorèse grand modèle (Polyphor)
- Bloc d'alimentation de courant continu (R. Chaix)
- Densitomètre optique (Jouan)
- Papier pour électrophorèse ARCH 302
- 1 micropipette de 100 microlitres.

### PRODUITS POUR 1.000 ECHANTILLONS

- Phosphate monopotassique R.P. : 12 kg
- Soude R.P. : 4 kg

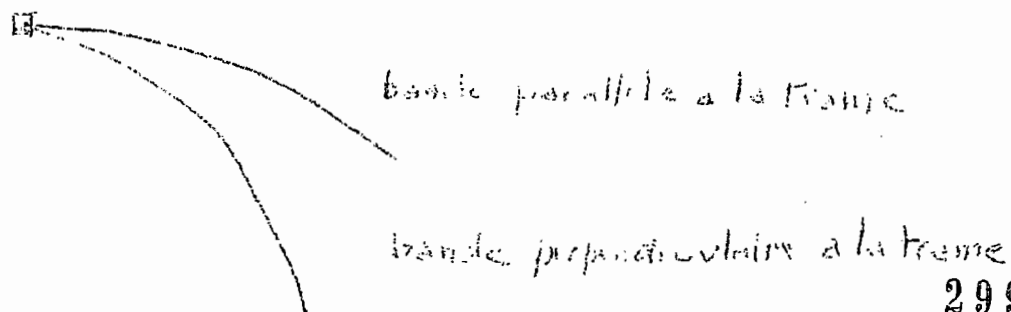
PREPARATION DES REACTIFS PREPARATION DES BANDES DE PAPIER	S O L S
	Fractionnement des Acides Humiques par l'électropho- rèse sur papier

### PREPARATION DES REACTIFS

- Solution tampon (pH 7,4)
- Préparer 10 litres de solution (environ 24 bandes de pa-  
pier)
- Peser 68 g de Phosphate monopotassique, les dissoudre  
dans 9.000 ml d'eau distillée
- ajouter à cette solution 12 g de NaOH en pastilles
- bien dissoudre et ajuster à 10 litres
- ajuster le pH à 7,4 en ajoutant de la soude N/5

### PRÉPARATION DES BANDES DE PAPIER

- Les bandes de papier ont les dimensions suivantes :  
longueur : 26 cm  
largeur : 5 cm
- Elles sont découpées dans le sens perpendiculaire à la  
trame du papier (perpendiculaire à la longueur des fibres)
- On peut vérifier d'après l'incurvation de la bande sous  
son propre poids



MODE OPERATOIRE	S O L S
	Fractionnement des Acides Humiques par l'électrophorèse sur papier

La méthode de préparation de la solution d'Acides Humiques pour électrophorèse est décrite dans la méthode d'extractions successives des Matières Humiques Totales sur la fraction lourde d'un sol.

### Dépose

- Tremper une bande de papier dans la solution tampon
- l'essorer entre deux feuilles de papier filtre
- la fixer sur le support en plexiglas  
(le support peut recevoir 3 bandes de papier)
- avec la micropipette faire à gauche de la bande de papier, une dépose de 30 à 40 microlitres (suivant la concentration de la solution). Faire cette dépose sur 3 cm de hauteur et en répartissant la solution avec un mouvement de va et vient.
- plonger le support dans la cuve contenant la solution tampon.
- mettre le couvercle et brancher les fiches. La migration s'effectue de gauche à droite (du pôle - au pôle +). Dans l'appareil utilisé au laboratoire, la couleur noire représente le pôle - et la couleur rouge le pôle +
- allumer le bloc d'alimentation. Régler le voltage sur 155 volts, au cours de la migration maintenir ce voltage fixe.
- régler le débit du tampon goutte à goutte
- ouvrir le robinet d'eau pour la cuve de réfrigération
- lorsque la solution a migré sur une longueur de 11 cm (ce qui représente une durée allant de 2 h 30 à 3 h.) couper le courant. Arrêter le débit du tampon. Débrancher le couvercle.

- Sortir rapidement le support et le mettre les bandes de papier à sécher 15 minutes sous lampe chauffante, sur deux baguettes de verre.
- Porter le numéro de l'échantillon sur le côté droit de la bande.

REMARQUE : La solution tampon peut être utilisée 3 fois à condition de la filtrer et d'en vérifier le pH après chaque passage.

#### LECTURE

La lecture se fait à l'aide du densitomètre optique.

- 1) Réf. DUCHAUFOR-JACQUIN 1966
- 2) Consulter la notice d'utilisation de l'appareil à électrophorèse à usages multiples "POLYPHOR" éditée par le constructeur.
- 3) Etude qualitative des Acides Humiques Tropicaux par électrophorèse sur papier B. DABIN.



# Electrophorèse

opérateur

Transcri's

Série

**Nom:**

VISA

1. - - - - -

Terre totale

Fraction lourde

Commence

Termini

Verifie:

Nombre

Dépose

**Dépose**  
(et groupage des résultats)

6. . . . .

6 . . . . .

(Visa)

d'echans :

Observations  
(sur la dépense)

Nº  
a b o

Depose

Vol.  
deposé  
65

Tenzler  
Y

*Tamps*

durée

de h.

a b

Arrets de  
coursant

de

$$\begin{array}{c} \text{h.} \quad \text{a.} \quad \text{h.} \end{array}$$

## Results

AH Gals  
AH Brun:

$$\frac{AHG_{pi2}}{A-H} \%$$

## Observations

١٠٠

113



Sols		opérateur Nom: _____		transcrits Le: _____		Série _____									
Acides Humiques Gris et Bruns		Dépense effectuée Le: _____		Lecture effectuée Le: _____		Vérifié (Visa) _____									
		Reléré d'activité <input type="checkbox"/>		nombre d'échant.: 1											
N° Labo: 111		Culot (fraction lourde) Terre Totale		Mode d'Extraction: _____											
début dépense		Agrafer ici l'électrophorégramme						fin dépense							
Tracés des densités optiques		Longueur totale: _____ cm Séparation Gris / Bruns à _____ cm (du début)				Observations Les courbes de densité optique et d'intégration sont collées au verso.									
Lecture courbe d'intégration		h Acides Humiques Gris (b) _____ mm h Acides Humiques Bruns (c) _____ mm h totale (d) _____ mm													
Calculs		<table border="1"> <tr> <td>Rappel Teneur Acides Humiques en C. %</td> <td>% Acides Humiques Gris <math>\frac{b \times 100}{d} = e</math></td> <td>% Acides Humiques Bruns <math>\frac{c \times 100}{d} = f</math></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>_____</td> <td>_____</td> <td>_____</td> <td>_____</td> <td>_____</td> </tr> </table>								Rappel Teneur Acides Humiques en C. %	% Acides Humiques Gris $\frac{b \times 100}{d} = e$	% Acides Humiques Bruns $\frac{c \times 100}{d} = f$			_____
Rappel Teneur Acides Humiques en C. %	% Acides Humiques Gris $\frac{b \times 100}{d} = e$	% Acides Humiques Bruns $\frac{c \times 100}{d} = f$													
_____	_____	_____	_____	_____											

LECTURE des ELECTROPHOREGRAMMES	SOLS
	Fractionnement des Acides Humiques par Electrophorèse sur papier

Mode opératoire pour lecture d'électrophorégrammes sur le photonètre JOUAN type 1615, avec " intégrateur ".

### I MISE en ROUTE de l'APPAREIL

- Brancher l'appareil sur une prise de courant réglé 220 V.
- Placer le commutateur de fonction ( sur le côté droit de l'appareil et en arrière ) en position 2. La lampe du photonètre doit alors s'allumer.
- Placer le potentiomètre de tarage (bouton central sur le côté droit de l'appareil) à mi-course.
- Vérifier que les traceurs marquent bien.

### II MONTAGE de l'ELECTROPHOREGRAMME

- Couper la bande de papier 45 mm .avant la limite de la tache environnant la dépose..
- Couper l'autre extrémité pour avoir une bande de 208 mm de long.
- Essuyer soigneusement 2 lames de verre, placer la bande de papier entre et fixer le tout sur la réglette, la dépose se trouvant à gauche.
- Monter la réglette sur l'appareil en la fixant aux 2 plateaux d'enregistrement.
- Fixer le cordon de tirage de l'ensemble.

### III REGLAGE du " 0 "

- Pousser l'ensemble réglette-plateaux vers l'extrême droite de façon telle que le faisceau lumineux éclaire la portion de papier blanc, précédant la dépose.
- En jouant sur la largeur de fente (bouton poussoir sur l'avant ) et sur le diaphragme (levier sur la gauche) amener l'aiguille du milliampérè-mètre sur la graduation noire " 0 " (échelle des densités optiques).
- Pousser la réglette et ses plateaux de façon à présenter sous le faisceau lumineux la partie la plus foncée de la bande.
- Retoucher éventuellement diaphragme et largeur de fente de façon telle

que la déviation, en densité optique, soit inférieure à 80 %/.

- Remettre le faisceau sur la partie précédant la dépose et ajuster le " 0 " grâce au potentiomètre de tarage.

#### IV MESURE

Pour cette opération, l'opérateur doit être assis de façon à avoir l'oeil à hauteur du viseur du rhéostat.

- Abaisser les 2 traceurs
- Placer le viseur du rhéostat en face de l'aiguille du milliampérémètre
- Simultanément enclancher :
  - le moteur du tracé intégré (bouton sous la platine de l'enregistreur) en faible vitesse : bouton poussé vers l'arrière.
  - bloquer la vis en haut du moteur de gauche, provoquant ainsi l'entraînement de la réglette et des 2 plateaux.
- Manoeuvrer la poignée de commande du rhéostat de façon à maintenir constamment l'aiguille du milliampérémètre dans l'axe du viseur.
- Quand toute la bande a défilé sous le photomètre, l'entraînement s'arrête automatiquement.
- A ce moment, pousser la poignée du rhéostat au maximum et l'y maintenir durant 1 ou 2 secondes, puis la ramener à 0. Ceci a pour but de tracer un repère en " fin des 2 tracés ".
- Enlever l'électrophorégramme de sur la réglette.
- Indiquer sur l'extrémité de l'électrophorégramme et des tracés le n° de l'échantillon - sur ces derniers, placer un repère indiquant le bas de la feuille.

#### V LECTURE des TRACES ( voir figure page suivante )

##### - Tracé " Densités optiques "

D'après la forme du tracé, repérer d'un trait la séparation des 2 ou 3 taches colorées correspondant aux acides humiques gris, bruns et éventuellement intermédiaires.

##### - Tracé " Intégré "

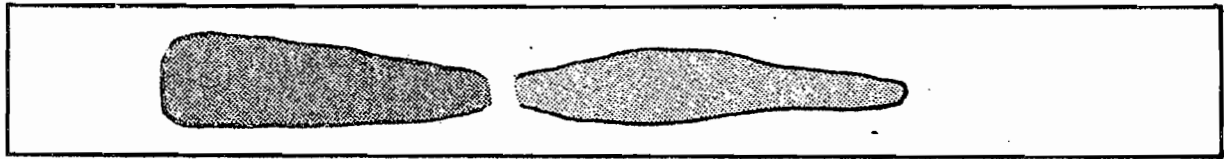
A partir du repère de "fin de tracé" abaisser une perpendiculaire aboutissant à la hauteur de départ du tracé.

- Placer les 2 tracés côte à côte dans le sens de la hauteur, le tracé des densités optiques se trouvant au-dessus

- Faire coïncider les 2 repères de fin de tracé
- A partir des traits délimitant sur la courbe de densité optique, les plages des divers acides humiques, abaisser 1 ou 2 perpendiculaires venant couper le tracé "intégré" en 1 ou 2 points.
- De ces points d'intersection, tracer 1 ou 2 droites, parallèles à la base, et venant couper en 1 ou 2 points la perpendiculaire abaissée d'après le repère de "fin de tracé".
- Mesurer la longueur de chacun des segments ainsi délimités sur la perpendiculaire.
- Reporter sur la feuille de lecture ces diverses mesures
- Coller au dos les 2 tracés dans l'ordre où ils ont été lus
- Fixer par des agrafes l'électrophorégramme sur l'emplacement prévu.

# Lecture des électrophorogrammes

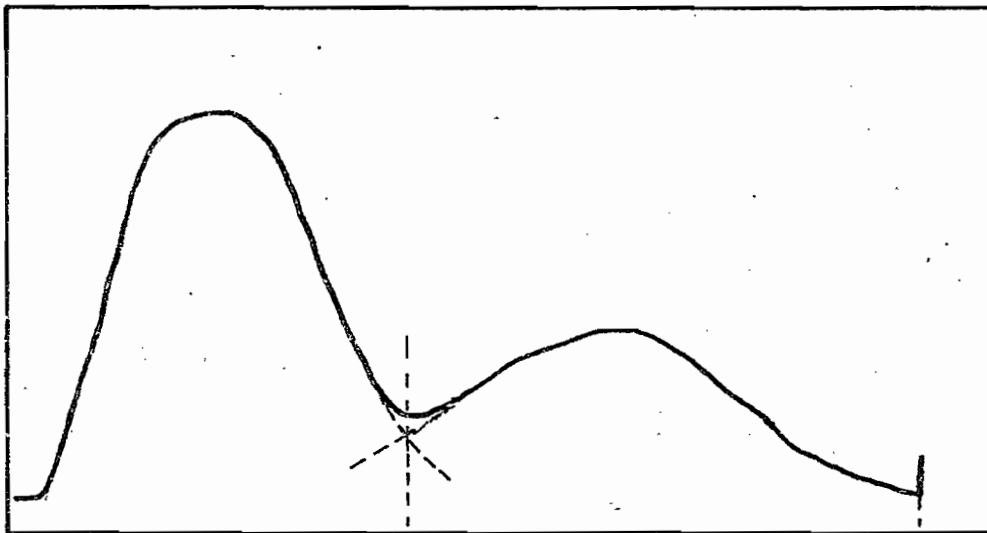
45 mm



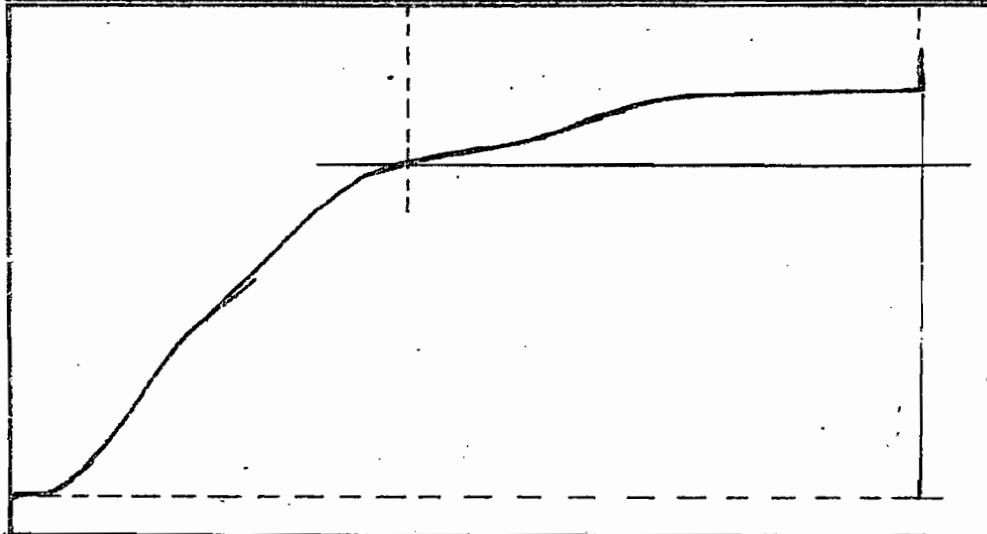
208 mm

Longueur totale du tracé

Tracé des  
Densités  
Optiques



Tracé  
"intégré"



Longueur  
c

Longueur  
b

**L'ANALYSE MINERALE DES PRODUITS NATURELS**  
**ROCHES - SOLS - EAUX - VEGETAUX**

---

**ORGANISATION ET METHODES**  
**POUR UN LABORATOIRE D'ANALYSES DE SERIE**

---

**TOME IV**  
**EAUX VEGETAUX**  
**ELEMENTS TRACES**  
**SOLUTIONS TITREES**

---

**OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER**

---

---

**CENTRE D'ABIDJAN - CÔTE D'IVOIRE**

---

**B. P. 20 - ABIDJAN**



CENTRE D'ADIOPODOUME

L'ANALYSE MINERALE DES ELEMENTS NATURELS

ROCHES - SOLS - EAUX - VEGETAUX

---

ORGANISATION ET METHODES

PAR UN LABORATOIRE DE SERIE

---

TOME IV

EAUX - VEGETAUX

ELEMENTS - TRACES

SOLUTIONS TITREES

par

M. GOUZY

PLAN GENERAL

---

TOME I

ORGANISATION ET INSTALLATIONS  
PREPARATION DES ECHANTILLONS

TOME II

DETERMINATIONS DE  
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

TOME III

ANALYSES DES SOLS ET ROCHES  
( Eléments courants )

TOME IV

ANALYSES DES EAUX  
ANALYSE DES VEGETAUX  
ELEMENTS TRACES  
SOLUTIONS TITREES



## TABLE DES MATIERES DU TOME IV

### PREMIERE PARTIE

- 1 - Analyse des EAUX
- 2 - Généralités

#### Chapitre I

- 8 - pH - Résistivité - Salinité équivalente
- 9 - Généralités
- 10 - pH
- 12 - Résistivité
- 15 - Salinité

#### Chapitre II

- 18 - CO<sup>2</sup>
- 19 - Diverses formes dans les eaux naturelles
- 20 - CO<sup>3</sup>H<sup>-</sup> et CO<sup>3--</sup> par volumétrie
- 25 - CO<sup>3</sup>H<sup>-</sup> et CO<sup>3--</sup> par potentiométrie
- 30 - CO<sup>2</sup> libre par volumétrie
- 34 - CO<sup>2</sup> libre par potentiométrie
- 37 bis - CO<sup>2</sup> total par gravimétrie
- 41 - Agressivité

#### Chapitre III

- 45 - Cl<sup>-</sup>
- 46 - Volumétrie (Volhard)
- 49 - Colorimétrie au Technicon
- 55 - Colorimétrie manuelle

#### Chapitre IV

- 59 - Soufre
- 60 -  $\text{SO}_4^{4-}$  par turbidimétrie
- 67 -  $\text{S}^{2-}$  par colorimétrie

---

#### Chapitre V

- 73 - Phosphore
- 74 - Colorimétrie manuelle
- 78 - Colorimétrie au Technicon

---

#### Chapitre VI

- 83 - Azote
- 84 - total - méthode de Kjeldahl
- 91 - total - colorimétrie au Technicon
- 99 - nitrique et nitreux - colorimétrie au Technicon
- 107 - nitrique - colorimétrie manuelle
- 109 - ammoniacal - colorimétrie au Technicon
- 116 - ammoniacal - colorimétrie manuelle, simplifiée

---

#### Chapitre IX

- 119 -  $\text{SiO}_2$
- 120 - " - colorimétrie - méthode manuelle
- 124 - " - colorimétrie au Technicon
- 130 - " - solubilisation pour la "silice totale"

---

#### Chapitre X

- 132 - Alcalino-terreux
  - 133 - Ca, Mg - par complexométrie
  - 138 - " - par photométrie de flamme
  - 141 - " - par absorption atomique
  - 145 - Na, K - par photométrie de flamme
-

## Chapitre XI

- 148 - Fer
- 149 - " - colorimétrie manuelle
- 153 - " - colorimétrie au Technicon
- 158 -  $\text{Fe}^{++}$  colorimétrie au Technicon

---

## Chapitre XII

- 161 - Al
- 162 - " - colorimétrie manuelle
- 166 - " - colorimétrie au Technicon

---

## Chapitre XIII

- 171 - Mn
- 172 - Extraction et colorimétrie manuelle

---

## Chapitre XIV

- 177 - Matières organiques (oxygène consommé en milieu acide)
- 178 - " - volumétrie
- 183 - " - colorimétrie au Technicon

---

## Chapitre XV

- 188 - Oxygène dissous
- 189 - " - méthode de Winckler

---

## Chapitre XVI

- 193 - Débit solide
  - 194 - " - par floculation acide
-

## DEUXIEME PARTIE

197 - Analyse des VEGETAUX

198 - Généralités

---

### Chapitre I

204 - Azote total

205 - " - colorimétrie au Technicon

---

### Chapitre II

215 - Teneurs en cendres

216 - " - calcination sur-oxygénée

---

### Chapitre III

221 - SiO<sup>2</sup>

222 - Résidu insoluble HCl - SiO<sup>2</sup> - Résidu quartzeux

---

### Chapitre IV

230 - P

231 - colorimétrie au Technicon

---

### Chapitre V

236 - Ca et Mg

237 - " - par complexométrie

244 - " - par absorption atomique

---

### Chapitre VI

248 - Na et K

249 - " - par photométrie de flamme

---

## Chapitre VII

- 254 - S total
  - 255 - " - turbidimétrie
- 

## TROISIEME PARTIE

- 262 - Eléments traces
  - 263 - Généralités
  - 264 - I - Cobalt
  - 265 - II - Chrome
  - 267 - III - Cuivre
  - 269 - IV - Molybdène
  - 271 - V - Plomb
  - 275 - VI - Zinc
  - 277 - VII - Bore
  - 279 - VIII - Nickel
  - 282 - IX - Antimoine
  - 285 - X - Etain
  - 287 - XI - Arsenic
  - 290 - XII - Vanadium
- 

## QUATRIEME PARTIE

- 291 - Solutions titrées
  - 292 - Généralités
- 

## Chapitre I

- 294 - Acides
  - 295 - " - chlorhydrique
  - 296 - " - sulfurique
-

## Chapitre II

- 298 - Alcalino-terreux
- 299 - Calcium
- 303 - Magnésium
- 304 - Potassium
- 305 - Sodium

---

## Chapitre III

- 307 - Azote
- 308 - Total ou ammoniacal
- 309 - Nitrique
- 310 - Nitreux
- 311 - Solution étalon pour végétaux

---

## Chapitre IV

- 312 - Chlore
- 313 - " - solution étalon
- 314 - Nitrate d'argent
- 315 - Thiocyanate d'ammonium

---

## Chapitre V

- 316 - Complexométrie
- 317 - E.D.T.A.
- 319 - Chlorure de Zinc

---

## Chapitre VI

- 321 - Métaux
  - 322 - Aluminium
  - 323 - Fer
  - 325 - Manganèse
  - 326 - Titane
-

## Chapitre VII

- 327 - Oxydo-réducteurs
- 328 - Bichromate de potassium
- 330 - Permanganate de potassium
- 331 - Acide oxalique
- 332 - Iode
- 333 - Hyposulfite de sodium

---

## Chapitre VIII

- 336 - Phosphore
  - 337 - Silice
  - 338 - Sulfates
-

## Première Partie

### Analyse des Eaux

---

#### Généralités

CHAPITRE I	=	pH - Résistivité
CHAPITRE II	=	$\text{CO}^2$ - Diverses formes
CHAPITRE III	=	$\text{Cl}^-$
CHAPITRE IV	=	$\text{SO}^{4--}$
CHAPITRE V	=	$\text{PO}^{4---}$
CHAPITRE VI	=	N Total
CHAPITRE VII	=	N Nitrique
CHAPITRE VIII	=	N Ammoniacal
CHAPITRE IX	=	$\text{SiO}^2$
CHAPITRE X	=	Ca, Mg, Na, K
CHAPITRE XI	=	Fe
CHAPITRE XII	=	Al
CHAPITRE XIII	=	Mn
CHAPITRE XIV	=	Matières Organiques
CHAPITRE XV	=	O Dissous
CHAPITRE XVI	=	Débit Solide



## Prélèvements - Conservation des échantillons

La conservation des échantillons d'eaux fait l'objet de soins particuliers (température, éclaircissement) cf Tome I p. 48.

Le dosage de certains éléments, particulièrement instables, nécessite des prélèvements spéciaux, destinés à ces seules déterminations:

$\text{CO}_3$  libre,  $\text{CO}_3\text{H}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

Ces dosages étant fréquemment demandés, nous ne réclamons pas de prélèvements spéciaux mais ils sont effectués dans cet ordre dès la première ouverture des flacons.

### N minéral et organique

Les teneurs des formes minérales :  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  et d'azote organique étant sujets à évolution, le prélèvement spécial, destiné à ces dosages, est conservé au réfrigérateur, à basse température ( $\sim 10^\circ$ )

$\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{S}^{--}$ , O dissous

Pour ces déterminations, des prélèvements distincts sont effectués dans des flacons de verre, bouchés émeri. La précaution suivante doit être prise au moment du remplissage : le flacon est rempli à ras bord, puis le bouchon est placé en le présentant incliné et en mouillant progressivement la base et les parties latérales de façon à ne laisser aucune bulle d'air dans le flacon. Boucher en faisant déborder l'eau en excès.

$\text{CO}_2$  agressif

Le prélèvement pour cette détermination est détaillée au chapitre II.

## Préparations préalables à certains dosages

- P - Fe Total- Al au Technicon: Nous opérons une floculation préalable des éléments en suspension et des colloïdes. (100cc d'eau + 1cc HCl)
- Ca, Mg par absorption atomique: Les échantillons sont acidifiés et chargés en Lanthane pour masquer les interférences possibles (Fe, P, Al etc...)

## Calculs dérivés

Pour nous permettre un contrôle commode de l'analyse, nous effectuons divers calculs qui ne sont généralement pas communiqués aux demandeurs mais demeurent à leur disposition (cf fiche "Equilibre des Sels Dissous" dans les pages suivantes) :

- Confrontation - Salinité équivalente (d'après résistivité)  
et- Total éléments dosés (anions, + cations + Fe + Al + N total + C organique)
- Bilan - Anions et Cations (en milliéquivalents)
- Bilan de l'azote : N minéral = N nitrique + N ammoniacal  
N organique = N total - Azote minéral
- Rapport C/N : C déduit de l'oxygène consommé par la matière organique  
N organique calculé (ci-dessus).

# EAUX OLUTIONS

WETTERSTADT

Date de reception

Series

# DEMANDE D'ANALYSES

## Origine

Accord du chef de service:

Nombre

d'échantillons

**sous prefecture:**

[illegible]

ۛۛ



voir renseignements complémentaires au verso

## B.1





Eaux		Demandeur		Série												
Solutions		origine														
Avancement du travail		N° Labo														
		du		du												
Nombre d'échant.		Commencé le .....		Terminé le .....												
PHYSIQUE																
pH	1	R	T	C	3	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
Résistivité	2	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
CHIMIE																
Cl <sup>-</sup>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> CO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
SiO <sub>2</sub> tot.	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
SiO <sub>2</sub> dissol.	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
Ca/Mg	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
Na/K	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
MATIERES ORGANIQUES																
Matières organiques	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
Total	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
en NH <sub>3</sub>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
en NO <sub>3</sub>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C
	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C

[illegible]

## CHAPITRE I

---

pH

RESISTIVITE

SALINITE EQUIVALENTE.

GENERALITES	E A U X - S O I S
	<u>pH - Résistivité</u>

Ces mesures étant les plus simples de toutes celles effectuées au laboratoire, l'on est facilement tenté de ne pas leur accorder suffisamment de soins.

Divers incidents nous ont conduit à fixer un mode opératoire très détaillé et à placer sur les feuilles de travail une "check-list" que l'opérateur doit pointer.

### I. - pH et Résistivité des eaux

#### pH

Les mesures sont effectuées dès l'arrivée des échantillons au laboratoire et ne peuvent guère être recontrôlées par la suite.

#### RESISTIVITE

Pour les mesures de résistivité, nous vérifions chaque trimestre l'étalonnage de la cellule. Voir le mode opératoire "Vérification de la constante de cellule".

#### PRECISION

Le pont de mesure que nous utilisons (Philips - type GM4249) est donné pour avoir une précision :

sur l'échelle I (la plus fréquemment utilisée)

Erreur 1,5 % au milieu de l'échelle, croissant jusqu'à 3 % vers le début ou la fin de l'échelle

sur l'échelle II (gamme  $10^6$ )

Erreur 2,5 % au milieu de l'échelle, croissant jusqu'à 5,5 % vers le début ou la fin de l'échelle.

#### CHOIX DES FREQUENCES

Pour les eaux saumâtres, de résistivité faible, on choisit une fréquence élevée (1000 c/s) car on pourrait craindre une électrolyse avec polarisation des électrodes, à plus basse fréquence.

Pour les eaux douces, de résistivité élevée, ce risque n'est pas à craindre et l'utilisation d'une fréquence plus basse (50 c/s) permet d'obtenir un meilleur équilibre.

#### REPETABILITE

La section d'Hydro-Pédologie avait réalisé, en 1969, un échantillon d'"eau synthétique" obtenue par deux passages successifs d'eau courante sur un fût de terre (sables tertiaires). Chaque mois, trois échantillons étaient pris, filtrés et apportés au laboratoire. L'opération a été répétée durant quatre mois, ce qui a donné 12 chiffres dont nous avons tiré :

pH moyenne	:	7,00	écart type	:	0,05
résistivité moyenne	:	3.655 $\Omega$ /cm	" "	:	183 $\Omega$ /cm



MODE OPERATOIRE	EAUX - SOLS
	<u>pH mètre</u> Tarage et utilisation, indications pour "Tacussel US"

## I. - VERIFICATION ET REGLAGE DU "O MECANIQUE

Avant de brancher l'appareil vérifier que l'aiguille se trouve bien sur la graduation 0 de l'échelle supérieure (milli-volts). Dans le cas contraire agir sur la vis située en bas du cadran.

II. - METTRE SOUS TENSION en agissant sur l'interupteur en haut et à droite de l'appareil. La lampe verte de gauche doit s'allumer. Laisser l'appareil "chauffer" durant 15 minutes.

## III. - VERIFICATIONS

Durant le temps de chauffage effectuer une à une les vérifications suivantes, et, à mesure cocher d'une croix la case correspondante sur le tableau de la feuille de travail :

- fil de masse : vérifier qu'il est fixé à l'appareil et à la prise de terre
- branchement électrodes : vérifier que les fiches sont bien enfoncées à fond et qu'il n'y a pas d'oxydation ou de sels, en particulier sur le branchement de l'électrode au calomel
- débouchage de l'électrode au calomel : enlever le petit bouchon de l'électrode, sur le côté
- niveau KCl dans l'électrode au calomel : vérifier que le niveau du liquide atteint bien le tube de calomel, si non compléter avec quelques gouttes de la solution saturée de KCl.

## IV. - ETALONNAGE

### Ajustage du 0

Les électrodes n'étant pas branchées (commutateur de droite sur l'une des positions "0"), agir sur le bouton "zéro" de façon à amener l'aiguille en face du "0" du cadran, graduation rouge. En passant le commutateur de droite sur l'autre position "0", l'aiguille doit rester sur sa position 0. S'il en était autrement, il faudrait refaire le "0" mécanique (après avoir éteint l'appareil).

### Etalonnage pH 7

- plonger les électrodes dans la solution tampon "pH 7"
- passer le commutateur de droite en position "M 2"
- agir sur le bouton "standardisation" pour amener l'aiguille très exactement sur le chiffre "7" de la graduation pH
- remettre le commutateur en position "0"
- enlever les électrodes de la solution tampon et les laver très soigneusement très longuement.

## V. - CONTROLES

- plonger les électrodes dans la solution tampon "pH 4"
- placer le commutateur en position "M 2"
- l'aiguille doit indiquer une valeur comprise entre 3,9 et 4,1 de la graduation pH. Le noter sur la feuille de travail
- placer le commutateur en position "0"
- retirer les électrodes, les laver soigneusement et très longuement
- les plonger dans la solution tampon "pH 9"
- placer le commutateur en position "M 2"
- l'aiguille doit indiquer une valeur comprise entre 8,9 et 9,1 de la graduation pH. Le noter sur la feuille de travail
- placer le commutateur en position "0"
- retirer les électrodes, les laver très soigneusement et très longuement.

### N.B. :

- si les valeurs indiquées par les contrôles étaient différentes de celles qui sont indiquées ci-dessus, prévenir aussitôt le chef de laboratoire.
- veiller à ce que le commutateur soit sur la position "0" à chaque fois où les électrodes ne plongent pas dans une solution.
- après passage dans une solution tampon les électrodes doivent être lavées plus soigneusement et plus longuement qu'entre deux échantillons.

## VI. - MESURES

Après chaque mesure laver les électrodes d'un jet de pissette et les égouter avec une feuille de papier absorbant avant de les placer dans l'échantillon suivant.

## VII. - APRES ARRET DE L'APPAREIL

- remettre en place le bouchon de l'électrode au calomel
- placer les électrodes dans un bécher d'eau distillée
- cocher les cases correspondantes de la feuille de travail après avoir effectué chacune de ces opérations.

MODE OPERATOIRE	EAUX - SOLS
	<u>Conductivimètre</u> Tarage et utilisation du pont de mesure Philips

Mettre l'appareil sous tension 15 minutes avant les mesures

### I. - VERIFICATIONS A EFFECTUER

Durant le temps de chauffage, effectuer une à une les vérifications suivantes, et, à mesure, cocher d'une croix la case correspondante sur la feuille de travail

- fil de masse : vérifier qu'il est bien fixé à l'appareil et à la prise de terre
- branchement de la cellule : vérifier que la cellule est bien branchée sur les bornes B U 2 et B U 3 et que les fiches sont bien enfoncées
- levier placé à côté des branchements de cellule : vérifier qu'il est en position vers le bas.

### II. - TARAGE

L'appareil étant sous tension depuis 15 minutes, placer le commutateur (en haut à gauche de l'appareil) sur la position "check". A l'aide du bouton situé en bas et à droite de l'appareil, régler l'équilibrage du pont de manière à avoir sur le tube indicateur la surface sombre la plus grande possible. Agir également sur le bouton "sensitivity" en haut à droite de l'appareil pour que l'image du tube indicateur soit la plus nette possible, sans diminuer la sensibilité de l'équilibrage.

Quand ce réglage est obtenu l'aiguille doit se trouver exactement au milieu du cadran, sur la graduation 1 de l'échelle II.

Si on n'arrive pas à cela, agir sur le bouton de correction du "0", en bas, à gauche de l'appareil.

### III. - MESURES

- retirer la cellule de son flacon d'alcool, bien laver à l'eau permutée, essuyer l'extérieur du tube (ne jamais toucher aux faces platinées de la cellule) avec un papier absorbant
- plonger la cellule dans la solution à examiner - agiter pour homogénéiser et pour détacher des faces internes les petites bulles d'air qui auraient pu s'y former
- si la feuille d'analyse porte la mention "eau douce" mettre le levier de droite sur la fréquence 50 - pour "eau saumâtre" placer le levier sur la fréquence 1000
- placer le commutateur sur la gamme  $10^5$  pour les eaux douces ou  $10^3$  pour les eaux saumâtres, puis, en tournant le bouton en bas, à droite de l'appareil chercher à obtenir, sur le tube indica-

teur la surface sombre la plus grande possible, si l'on n'y parvient pas placer le commutateur sur une gamme inférieure ou supérieure

- lorsque le résultat est obtenu, lire la graduation indiquée par l'aiguille sur l'échelle I ou II, selon l'indication portée à côté de la gamme, sur les plots du commutateur
- inscrire ensuite sur la feuille d'analyse :
  - la fréquence utilisée
  - la gamme employée
  - l'échelle où est faite la lecture
  - la lecture

#### IV. - TEMPERATURE

Pendant que se fait la mesure de l'échantillon suivant, placer un thermomètre dans le premier bécber, et laisser se stabiliser le temps d'une mesure, noter la température sur la feuille d'analyse.

#### V. - ARRET DE L'APPAREIL

Après arrêt de l'appareil bien laver la cellule et la placer dans un flacon contenant de l'alcool, ceci empêche les moisissures de proliférer sur la cellule.

VERIFICATION DE LA CONSTANTE DE CELLULE	EAUX - SOLS
	<u>Résistivité</u>

Une fois par trimestre, vérifier la constante de la cellule utilisée.

- Préparer deux solutions à partir de KCl séché 24 heures à l'étuve à 105° et d'eau bidistillée

KCl N/50 : 1,491 g, dissoudre à l'eau, faire volume à 1 litre.

KCl N/100 : 0,7455 g, dissoudre à l'eau, faire volume à 1 litre.

- Tarer l'appareil comme d'habitude, puis, en utilisant la fréquence 1000 c/s, effectuer 4 mesures de chaque solution, sur 4 prélèvements différents. Les écarts de mesure doivent être inférieurs à 1 %.

- En se rapportant au tableau ci-dessous, calculer la constante de cellule :

$$\text{constante} = \frac{\text{Résistance spécifique Ohm/cm de la sol. KCl}}{\text{Valeur en Ohm/cm mesurée sur cette solution}}$$

- Résistance spécifique Ohm/cm des solutions de KCl

Température de la mesure	KCl N/50	KCl N/100
20	400	782
21	392	766
22	384	751
23	376	736
24	369	721
25	362	708
26	355	694
27	348	681
28	341	668
29	335	656
30	329	644

CALCUL D'APRES LA RESISTIVITE	EAUX - SOLS
	<u>Salinité</u>

### RESISTIVITE

Le calcul est indiqué sur la feuille d'analyse, le coefficient de correction de température est pris sur le tableau page suivante, on nous demande généralement de ramener les résultats à la température de 20°, plus rarement à 25°

### SALINITE

On applique la formule :

$$\text{salinité en mg/l} = \frac{K}{\text{Résistivité à 20 (ou 25°) Ohm/cm}}$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de K à 20° et 25° par plages de résistivité :

Résistivité	K	
	20°	25°
< 1200	758 544	684 207
1200 à 6000	769 574	694 156
6000 à 20000	947 658	854 788
> 20000	1 368 079	1 231 301

CORRECTION DE TEMPERATURE	EAUX ET SOLUTIONS
	<u>Résistivité</u>

Résistivité à 20°C = résistance à t° x coefficient "g/20"  
 " " 25°C = " " t° x " "g/25"

TEMPERATURE °C	COEFFICIENT "g/20"	COEFFICIENT "g/25"
20,0	1,000	0,899
20,5	1,010	0,909
21,0	1,020	0,919
21,5	1,032	0,929
22,0	1,042	0,939
22,5	1,055	0,949
23,0	1,063	0,958
23,5	1,076	0,969
24,0	1,084	0,980
24,5	1,098	0,990
25,0	1,104	1,000
25,5	1,122	1,010
26,0	1,127	1,021
26,5	1,137	1,031
27,0	1,149	1,041
27,5	1,160	1,051
28,0	1,173	1,060

Le . . . . .

pH  
Résistivité

Commence

1

Termine

Le \_\_\_\_\_

Verifié  
(Visa)

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'échant  $\frac{ans}{\text{}} =$

[illegible]

Faire les vérifications et contrôles dans l'ordre indiqué et, au point fait, cocher une croix dans la case correspondante, ou inscrire le chiffre lu.

Après arrêt du p-mètre

Remettre la cellule dans l'alcool - - -

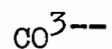
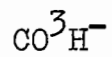


## CHAPITRE II

---



- Titre alcalimétrique



Volumétrie

Potentiométrie

-  $\text{CO}^2$  libre

-  $\text{CO}^2$  total par gravimétrie

- Agressivité

## DIVERSES FORMES DU $\text{CO}_2$ DANS LES

### EAUX NATURELLES

L'anhydride carbonique existe dans les eaux naturelles sous trois formes essentielles :

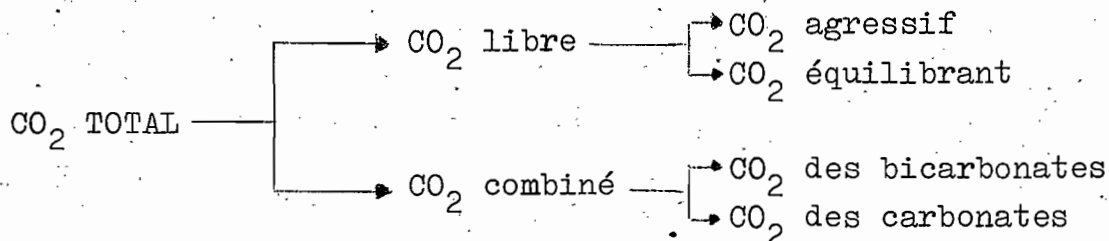
- L'anhydride carbonique libre dissous : sous forme  $\text{CO}_2$
- " " des bicarbonates : sous forme  $\text{CO}_3\text{H}^-$
- " " des carbonates : sous forme  $\text{CO}_3^{--}$

Dans l'anhydride carbonique libre on peut distinguer :

L'anhydride carbonique "équilibrant" qui est la quantité de  $\text{CO}_2$  dont la présence est nécessaire pour éviter la décomposition des bicarbonates en carbonates (et leur précipitation). Cette quantité de  $\text{CO}_2$  dépend des sels dissous.

L'anhydride carbonique "agressif" ou "en excès" qui est la différence entre " $\text{CO}_2$  libre" et " $\text{CO}_2$  équilibrant". Cette forme d'acide carbonique est susceptible de se fixer sur du carbonate de calcium, c'est la technique utilisée pour la détermination de l'"agressivité" d'une eau (voir en fin du présent chapitre).

Tout ceci se trouve résumé dans le schéma suivant :



GENERALITES	EAUX
	$\text{CO}_3^{\text{--}}$ et $\text{CO}_3^{\text{H--}}$
	VOLUMETRIE

### Principe

En neutralisant une eau par une solution titrée acide on dose:

- Les carbonates jusqu'à pH 8,3 (en formant des bicarbonates.)  
Virage de la phenolphthaléine  $\text{CO}_3^{\text{--}}\text{Na}^2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CO}_3^{\text{H--}}\text{Na} + \text{NaCl}$
- Les bicarbonates (auxquels s'ajoutent ceux formés lors du premier titrage) jusqu'à pH 3,1 -- (Virage du méthyl orange)  
 $\text{CO}_3^{\text{H--}}\text{Na} + \text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

Si le pH de l'eau est inférieur à 8, il n'y a pas de carbonates.

### Expression des résultats:

Les résultats sont généralement exprimés en  $\text{g/m}^3$  et équivalents par  $\text{m}^3$ . (mg/l ou meq/l)

Ils peuvent être également exprimés en degrés alcalimétriques Français

$$1 \text{ meq/l} = 5^\circ \text{ Français}$$

$$(\text{CO}_3^{\text{--}} \text{ ou } \text{CO}_3^{\text{H--}})$$

$$\text{soit } 1^\circ \text{ Français} = 6 \text{ mg/CO}_3^{\text{--}} \text{ ou } = 12,2 \text{ mg/l CO}_3^{\text{H--}}$$

Le titre alcalimétrique T.A. exprimant le  $\text{CO}_3^{\text{--}}$  et le TAC le total  $\text{CO}_3^{\text{--}} + \text{CO}_3^{\text{H--}}$

### Précision

Dans les conditions habituelles:

- Prise d'essai 100cc
  - Dosage avec acide chlorhydrique N/20
  - Utilisation d'une microburette au 1/50 de cc
- La précision de dosage est de:  $\pm 0,6 \text{ g/m}^3$  de  $\text{CO}_3^{\text{H--}}$   
 $\pm 0,61 \text{ g/m}^3$  de  $\text{CO}_3^{\text{--}}$

Pour être exact ces titrages doivent être faits sur le lieu même du prélèvement ou du moins le plus proche possible (temps et distance) car l'équilibre de ces anions est particulièrement instable.

Rendement est fonction des conditions matérielles du dosage: Installation précaire sur le terrain ou travail au laboratoire.

Dans ce dernier cas un opérateur peut effectuer 50 dosages/jour.

Produits et matériel nécessaires pour 1000 dosages à cette cadence:

Produits:

Méthylorange.....	2 g
Phenolphthaléine.....	2 g
Alcool éthylique.....	1 l
Solution titrée d'acide chlorhydrique N/20.....	10 l

Matériel:

20 erlens de 500 cc  
1 ballon jaugé de 100 cc  
5 barreaux d'agitateur magnétique  
† microburette de précision de 5 cc .

F-180

$\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$   
par Volumétrie  
(titre alcalimétrique)

- POUR LA PREPARATION DES SOLUTIONS ET POUR LES LAVAGES OU DILUTIONS OPERES EN COURS D'ANALYSE UTILISER TOUJOURS DE L'EAU PERMUTEE BOUILLIE.

- Phenolphthaléine

Peser 0,1 g de phenolphthaléine et faire dissoudre dans 100 cc d'alcool éthylique RP

- Méthylorange

Peser 0,1 g de méthylorange et faire dissoudre dans 100 cc d'eau.

- Acide chlorhydrique N/20 Voir à "Solutions titrées"

Méthode d'Analyse	E A U X
	CO <sup>3</sup> H <sup>-</sup> et CO <sup>3</sup> <sup>-</sup> par Volumétrie (titre alcalimétrique)

I - Si le pH de l'eau est supérieur à 8.3

- Prélever 100 cc d'eau mesurée avec un ballon jaugé
- Transvaser dans un erlen de 500 cc, rincer le ballon avec eau permutée bouillie.
- Ajouter 3 gouttes de solution alcoolique de phenolphthaléine
- La solution devient rose-(dans le cas contraire il n'y a pas des carbonates.)
- Titrer jusqu'à décoloration avec l'acide chlorhydrique N/20.
- Noter le volume d'acide N/20 versé
- Ajouter 3 gouttes de solution de méthylorange. Continuer le titrage jusqu'à virage du jaune au rouge orangé.
- Noter le volume d'HCl N/20 utilisé

II - Si le pH de l'eau est inférieur à 8.3

- Prélever 100 cc comme ci-dessus
- Ajouter 3 gouttes de méthylorange
- Titrer avec HCl N/20 jusqu'à virage du jaune au rouge orangé.
- Noter le volume d'acide versé



GENERALITES	EAUX
	$\text{CO}_3\text{H}^-$ et $\text{CO}_3^{--}$ par potentiométrie

Nous utilisons un potentiographe Métrohm E-436, équipé d'une burette de 10 cc.<sup>3</sup> Ceci nous permet une précision de lecture inférieure à 0,02 cm<sup>3</sup>.

Cet appareil permet d'effectuer des dosages suffisamment précis et reproductibles sur des prises d'essai réduites (25 à 50 cc).

### CARBONATES

Les échantillons qui nous parviennent ne contiennent presque jamais de carbonates et les pH sont rarement supérieurs à 7,0. Aussi nous ne disposons que de peu de pratique sur ces dosages.

### BICARBONATES

Le point d'inflexion de la courbe de titration se situe à pH 5 environ.

Les méthodes utilisées dans divers laboratoires utilisent des indicateurs colorés permettant de situer la fin de la réaction entre pH 4,5 et 5,2.

Avant chaque série de mesure nous étalonnons l'appareil sur pH 7 et controlons avec deux tampons à pH 9 et 4. Les écarts admis sont de  $\pm 0,1$  unité pH.

Un arrêt automatique à pH 3,6 permet de préparer l'échantillon suivant pendant qu'un dosage s'effectue. Nous avons choisi ce pH 3,6 pour avoir un tracé suffisamment long après l'inflexion de la courbe et pouvoir ainsi bien déterminer le point exact du titrage.

Sur certaines eaux on n'arrive pas à obtenir une courbe de titrage présentant un point d'inflexion nettement appréciable. Dans ce cas, on relève la quantité de réactif utilisée pour atteindre le pH 4,5 (point de virage du méthylorange). Pour ces échantillons, on règle l'arrêt automatique sur pH 4,2, car le pH 3,6 serait extrêmement long à atteindre et consommerait une trop grande quantité de papier enregistreur.

Cette façon de procéder est proposée par la norme britannique BS 2690 (1956) - cf "Le livre de l'eau" du CEBEDEAU Tome I p. 354.

### REPETABILITE

Sept analyses effectuées sur un même échantillon (au cours de la même journée) ont donné, pour une teneur moyenne de 53,04 mg/l de  $\text{CO}_3\text{H}^-$ , un écart type de 0,62 mg/l.

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 40 à 60 dosages par jour (selon teneurs).



PRODUITS ET MATERIEL UTILISES POUR 1000 DOSAGES

- 1 ampoule de tampon pH 7
- 1 ampoule de tampon pH 4
- 1 ampoule de tampon pH 9
- 5 barreaux magnétiques - L : 25 mm -  $\emptyset$  : 5 mm
- 5 rouleaux de papier enregistreur
- 1 recharge de stylet marqueur
- 50 béchers de 50 cc, forme haute
- 2 pipettes de 25 cc.

MODE OPERATOIRE	EAUX
	$\text{CO}_3\text{H}^-$ et $\text{CO}_3^{--}$ par potentiométrie

## I. - REGLAGE DE L'APPAREIL

L'appareil étant sous tension depuis 10 minutes au moins, effectuer les réglages suivants :

- sélecteur de bande de pH : 10
- placer la règle porte-échelle sur la graduation 0 -  $\frac{20}{10}$   
(lire sur bande 0 - 10)
- placer le bouton de "compensation" sur 0
- régler l'arrêt automatique sur la graduation 3,6 , le traceur se déplaçant vers la gauche
- régler la vitesse de déroulement sur 8
- ajuster le correcteur de température selon celle des eaux à examiner (correction à vérifier au début de chaque dosage)
- à l'aide du potentiomètre de zéro, amener l'index du traceur sur le zéro de la règle porte-échelle.

### Poste de titrage

- placer une électrode combinée et un thermomètre sur la pince de fixation
- mettre en place la solution d'acide sulfurique N/50 et sa burette de 10 cc.

## II. - ETALONNAGE

A effectuer au début de chaque série :

- plonger l'électrode et le thermomètre dans une solution étalon de pH 7
- vérifier la température et éventuellement rajuster le bouton de correction
- mettre le commutateur de fonction en position "pH"
- à l'aide du potentiomètre "calibre - pH" amener l'index du traceur à la valeur 7 de la règle porte-échelle
- ramener le commutateur de fonction à la position 0
- remplacer la solution pH 7 par la solution tampon pH 9 après avoir soigneusement rincé l'électrode et le thermomètre
- placer le commutateur de fonction sur "pH"

- lire le pH indiqué par l'index, l'inscrire sur la feuille de travail
- opérer de la même façon avec la solution tampon pH 4.

Les lectures des deux solutions pH 9 et 4 doivent être comprises entre 8,9 - 9,1 et 3,9 - 4,1.

### III. - TITRAGES

- Faire avancer le papier enregistreur de façon telle que le stylet-marqueur soit sur une ligne numérotée; porter sur cette ligne le numéro de l'échantillon
- après avoir bien rincé les électrodes, prélever 25 cc de l'échantillon et les placer dans un bécher de 50 cc forme haute mettre le bécher sur le poste de titrage
- mettre le commutateur de fonction en position "pH"
- rattraper le jeu du cardan de liaison
- enfoncer les touches "automatique" et "déroulement"

Pendant que le titrage s'effectue, prélever l'échantillon suivant  
Quand l'appareil s'arrête :

- déclancher la touche "déroulement"
- mettre le commutateur de fonction en position "0"
- mettre la burette en remplissage
- enlever l'échantillon titré et mettre en place le suivant
- déplacer le papier enregistreur pour placer le marqueur sur une ligne numérotée; noter sur cette ligne le numéro de l'échantillon
- répéter les opérations ci-dessus.

Lorsque la série est terminée :

- arrêter l'appareil
- bien rincer l'électrode, la débrancher et la placer dans un récipient contenant du KCl 3N
- enlever l'unité de titrage.

### IV. - LECTURE DU TRACE

Enlever la bande de papier enregistreur et, à l'aide de la règle spéciale repérer les points de titrage. Relever le volume correspondant à la distance point de départ - point de titrage en comptant 0,05 cc par division du papier.

# EAUX

Opérateur:

Nom =

(Visa)

Transcrip

Serie

Le

 $\text{CO}^{3-}$  &  $\text{CO}^3\text{H}^-$ 

(titre alcalimétrique)

par potentiométrie

Commencé

Le

Terminé

Le

Verifié

(Visa)

Relavé

d'activité

Nome

d'échantillons:

[illegible]

GENERALITES	EAUX
	CO <sub>2</sub> Libre

Nous appliquons la méthode décrite par la norme AFNOR T-90-011 d'août 1962.

PRINCIPE : La prise d'essai est additionnée d'une quantité, exactement mesurée, de soude en léger excès.

Cet excès est ensuite titré par l'acide chlorhydrique N/20, en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

Dans les eaux qui nous sont données à analyser, les teneurs en CO<sub>2</sub> libre sont extrêmement faibles (2 à 5 mg/l). Malgré une prise d'essai importante (200 cc) et l'emploi d'acide chlorhydrique N/20, l'imprécision du virage de la phénolphthaléine entachait jusqu'à présent les résultats d'incertitude.

Nous utilisons maintenant pour ces dosages, le potentiographe Metrohm. Ceci nous permet, tout en utilisant une solution acide plus diluée (SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/50) d'obtenir un enregistrement où le point d'équivalence est très nettement marqué. Les dosages y gagnent tant en précision qu'en fiabilité.

#### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 40 dosages par jour.

#### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

50 fioles jaugées de 200 cc, bouchées (éliminer les fioles dont le trait de jauge est situé vers le haut du col)

1 burette graduée au 1/20 de cc.

En plus, pour les dosages manuels

50 erlens de 500 cc à col étroit

1 g de phénolphthaléine

1 Kg de tartrate double de potassium et de sodium

1 l de soude caustique N

100 cc d'alcool éthylique

pour les dosages au potentiographe

1 électrode combinée verre/calomel

50 fioles cylindroconiques de 250 cc

5 barreaux magnétiques de L : 25 - Ø 5 mm

0,500 Kg de tartrate double de potassium et de sodium

0,5 l de soude caustique N

11 rouleaux de papier enregistreur.

PREPARATION DES SOLUTIONS	E A U X
	CO <sub>2</sub> libre

### SOLUTION NEUTRALISANTE

Utiliser pour la préparation de cette solution de l'eau distillée bouillie durant 15 minutes, puis refroidie en flacon bouché.

Peser dans un bécher de 250 cc, 66 g de tartrate double de potassium et de sodium (sel de Seignette). Faire dissoudre avec 100 cc environ d'eau distillée bouillie et passer en fiole jaugée d'un litre.

Ajouter dans la fiole jaugée 25 cc de solution de soude N. Compléter la volume à 1 litre avec de l'eau distillée bouillie.

Conserver en flacon de verre bouché à vis.

### PHENOLPHTALEINE

Peser 1 g de phénolphtaléine, faire dissoudre dans 100 cc d'alcool éthylique.

### BLEU DE THYMOL (Thymol sulfone phtaléine)

Peser 1 g de bleu de thymol, faire dissoudre dans 100 cc d'alcool éthylique.

Mode opératoire	E A U X
	CO <sup>2</sup> Libre

### - Attention

De grandes précautions doivent être prises pour éviter que le CO<sup>2</sup> atmosphérique ne fausse le dosage. Pour cela, il est nécessaire :

- de travailler dans une pièce où il n'y ait pas de becs de gaz allumés.
- de ne pas fumer dans la pièce durant toute la durée des opérations.
- d'éviter de diriger son haleine sur la solution durant les manipulations.
- on ne doit utiliser pour tous rinçages que de l'eau distillée bouillie (voir à "Préparations des solutions").

### - Mode opératoire

Prélever 200 cc d'eau à examiner en la versant du flacon de prélèvement dans la fiole jaugée en l'agitant le moins possible.

Ajouter 10 cc de solution neutralisante très exactement mesurée avec une burette au 1/20<sup>e</sup>. (ne jamais utiliser de pipette).

Boucher la fiole jaugée, agiter vigoureusement et laisser reposer 2 minutes environ.

Passer très rapidement le contenu de la fiole jaugée dans un Erlen de 500 cc, rincer d'un jet de pissette en utilisant de l'eau distillée, bouillie.

Ajouter 5 gouttes de phénolphthaléine et doser avec de l'acide chlorhydrique N/20 jusqu'au virage du rose à l'incolore.

### - Titre de la solution neutralisante

Prélever 200 cc d'eau distillée bouillie et opérer comme décrit ci-dessus. On fait deux essais, l'un en début de série, l'autre en fin de série.

CO<sub>2</sub>  
Libre.

Nom=

Yisa =

Transcrip

Série :

le. . . . .

Commencé

*Terminé*

Verifiè

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'Echant<sup>ons</sup> :

Le . . . . .

le . . . . .

(visa)

# CALCULS

## Observations

Titre
Solution
Neutralisante

200 cc eau distillée bouillie + 10 cc solution neutralisante

1° essai: ----- de  $HCl$   $H_2O$  } moyenne (d)

2.essai 426 N 20

1. moyenne (d)

3-27



MODE OPERATOIRE	EAUX
	CO <sub>2</sub> Libré Dosage potentiométrique

Les précautions indiquées sur la fiche précédente, pour la volumétrie manuelle sont également nécessaires pour le dosage potentiométrique.

#### I. - REGLAGE DU POTENTIOGRAPHE

L'appareil étant sous tension depuis 10 minutes au moins, effectuer les réglages suivants :

- sélectionner la bande de pH : 14
- placer la règle porte-échelle sur la graduation 0 - 14
- mettre le bouton de "compensation" sur : 0
- régler l'arrêt automatique sur la graduation 6,5 de la règle porte-échelle, lorsque le stylet se déplace de la droite vers la gauche
- régler la vitesse de déroulement sur 8
- ajuster le correcteur de température sur celle des échantillons à examiner (correction à vérifier au début de chaque dosage)
- à l'aide du potentiomètre de "0" amener l'index du traceur sur le zéro de la règle porte-échelle.

#### Poste de titrage

- placer une électrode combinée verre/calomel et un thermomètre sur la pince de fixation
- mettre en place la solution d'acide sulfurique N/50 et sa burette de 10 cc.

#### II. - ETALONNAGE

A effectuer au début de chaque série.

- plonger l'électrode et le thermomètre dans une solution étalon de pH 7
- vérifier la température et éventuellement rajuster le bouton de correction
- mettre le commutateur de fonction en position "pH"
- à l'aide du potentiomètre "calibre-pH" amener l'index du traceur à la valeur 7 de la règle porte-échelle
- ramener le commutateur de fonction à la position 0
- remplacer la solution pH 7 par la solution tampon pH 9 après avoir soigneusement rincé l'électrode et le thermomètre

- placer le commutateur de fonction sur "pH"
- lire le pH indiqué par l'index, l'inscrire sur la feuille de travail, on doit obtenir  $9,0 \pm 0,1$ .

### III. - MODE OPERATOIRE

- Prélever 200 cc d'eau à examiner en la versant du flacon de prélèvement dans la fiole jaugée en l'agitant le moins possible
- Ajouter 5 cc de solution neutralisante très exactement mesurée avec une burette au 1/20e (ne jamais utiliser de pipette)
- Boucher la fiole jaugée, agiter vigoureusement et laisser reposer 2 minutes environ
- Placer très rapidement le contenu de la fiole jaugée dans une fiole cylindro-conique de 250 cc. Rincer d'un jet de pissette (garnie d'eau distillée bouillie). Ajouter un barreau magnétique
- Placer sur le poste de titrage
- Ajuster si nécessaire la correction de température
- Rattraper le joint du cardan
- Faire avancer le papier enregistreur, à façon telle que le stylet marqueur soit sur une ligne numérotée. Noter sur cette ligne le numéro de l'échantillon
- Mettre le commutateur de fonction en position "pH"
- Enfoncer les touches "Automatique" et "Déroulement"

Pendant que le dosage s'effectue, prélever et neutraliser l'échantillon suivant.

Quand l'appareil s'arrête :

- Déclancher le touche "Déroulement"
- Mettre le commutateur de fonction en position "0"
- Mettre la burette en remplissage
- Enlever l'échantillon titré, rincer l'électrode, et le remplacer par le suivant
- Déplacer le papier enregistreur pour placer le marqueur sur une ligne numérotée. Noter sur cette ligne le numéro de l'échantillon
- Répéter les opérations décrites précédemment

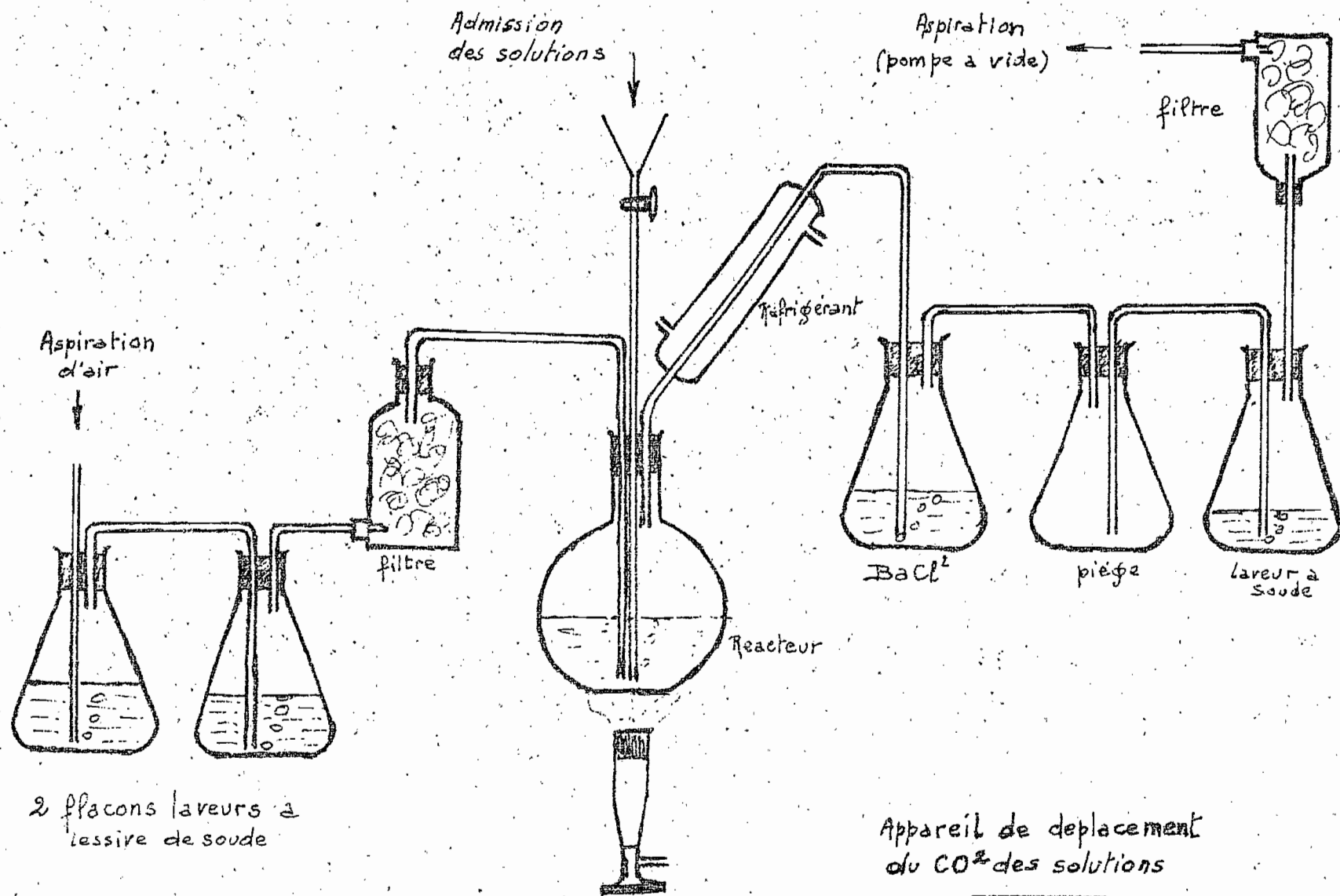
Lorsque la série est terminée :

- Arrêter l'appareil
- Bien rincer l'électrode, la déboucher et la placer dans un récipient contenant du KCl 3 N
- Enlever l'unité de titrage.

#### IV. - LECTURE DU TRACE

Enlever la bande de papier enregistreur et; à l'aide de la règle spéciale repérer les points de titrage. Relever le volume correspondant à la distance point de départ - point de titrage, en comptant 0,05 cc par division du papier.





37 km

Appareil à déplacement	EAUX
	CO <sup>2</sup> total gravimétrie

GENERALITES	EAUX
	CO <sub>2</sub> TOTAL
	Gravimétrie

## PRINCIPE

Le CO<sub>2</sub> total est déplacé par ébullition en milieu acide chlorhydrique, il est entraîné par un courant d'air décarbonaté dans une solution de chlorure de baryum ammoniacal où il précipite sous forme de carbonate de baryum. CO<sub>3</sub>Ba est filtré, redissous par HCl et précipité sous forme de SO<sub>4</sub>Ba qui est filtré, calciné et pesé. On détermine ainsi CO<sub>2</sub> total. Sur un deuxième essai, opérer le déplacement sans adjonction d'acide chlorhydrique. Seuls le CO<sub>2</sub> des bicarbonates et le CO<sub>2</sub> libre sont recueillis.

PRECISION :  $\pm 2,5$  mg/l

## RENDEMENT

Le montage de l'appareil demande une journée de travail. On peut ensuite effectuer 5 déterminations de CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> + CO<sub>2</sub> libre ou de CO<sub>2</sub> total par jour.

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES (CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> + CO<sub>2</sub> libre ou CO<sub>2</sub> total) à CETTE CADENCE

- 55 Kg soude en paillettes
- 6 Kg chlorure de baryum RP
- 1,5 l ammoniaque concentrée
- 2200 papiers filtres "bande bleue" Ø 110 mm
- 22 l acide chlorhydrique
- 5 Kg acide sulfurique RP
- 5 Kg coton hydrophile
- 8 charges de butane
  
- 4 flacons laveurs de 500 cc
- 2 colonnes à dessécher
- 1 réfrigérant droit
- 2 entonnoirs à robinet
- 4 ballons de 1 l à col large
- 12 erlens de 250 cc
- 10 entonnoirs de Ø 70 mm
- 10 béchers de 250 cc
- 10 béchers de 400 cc
- 6 tubes de Rhodorsil Ø 5 mm
- 10 nacelles de calcination

LESSIVE DE SOUDE à 40 %

- Peser 400 g de Soude en paillettes dans un becher de 2 l.
- Placer le becher dans un bain refroidisseur
- Ajouter lentement, avec précautions, 1 l. d'eau distillée en agitant constamment -

Attention aux projections il est indispensable de mettre des lunettes de protection pendant cette opération -

- Laisser refroidir, puis mettre en flacon.

CHLORURE de BARYUM AMMONIACAL

Faire une solution de 100 g/l de Chlorure de Baryum - dans 1 l. d'eau distillée bouillie ajouter 20 cc d'ammoniaque - Laisser reposer 24 h. en flacon bouché puis filtrer si nécessaire -

Attention toujours reboucher le flacon aussitôt après s'y être servi.

EAU DISTILLEE BOUILLIE - avoir une réserve constante de 2 à 3 l. d'eau distillée bouillie (10 min. d'ébullition) que l'on conserve en flacons bouchés.

II - DEPLACEMENT DU  $\text{CO}_3\text{H}^-$  +  $\text{CO}_2$  libre

- Garnir les trois flacons laveurs avec 200 cc de lessive de Soude à 40 %
- Garnir les ampoules filtrantes d'un tampon de coton
- S'assurer que le flacon piège est bien vide
- Purger l'appareil en faisant passer de l'air pendant 5 mn.
- Fermer le robinet d'arrêt et introduire 50 cc de chlorure de Baryum ammoniacal dans l'erlen.
- Passer encore de l'air pendant 2 ou 3 minutes puis introduire, sans arrêter l'aspiration, par l'entonnoir à robinet, 250 cc d'eau - rincer l'entonnoir avec 10 cc d'eau bouillie.
- Chauffer à début d'ébullition et y maintenir durant 10 mn.
- Fermer le robinet d'arrêt, ouvrir le robinet de l'entonnoir d'admission et retirer l'erlen contenant le chlorure de Baryum et le boucher aussitôt -
- Remplacer le ballon d'attaque par un ballon propre, placer un nouvel erlen et l'appareil est à nouveau prêt à fonctionner.

III - DOSAGE DU  $\text{CO}_3\text{H}^-$  +  $\text{CO}_2$  libre

- Placer l'erlen contenant le chlorure de Baryum, toujours bouché, sur bain sable tiède (50° environ) et le laisser 2 h. à cette température -
- Laisser ensuite reposer à froid pendant une nuit.
- Filtrer sur papier à bande bleue.
- Laver 5 fois avec de l'eau distillée bouillie (conservée en ballon bouché)

.../...

- Placer sous l'entonnoir un becher de 250 cc et laver 5 fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 % -
- Porter la solution filtrée à ébullition
- Ajouter goutte à goutte, sans arrêter l'ébullition, 2 cc d'acide sulfurique au 1/2 -
- Laisser bouillir 2 minutes -
- Quand la solution est bien froide filtrer sur papier à bande bleue, laver 2 fois avec de l'eau froide - Calciner le filtre dans une nacelle tarée - peser ensuite la nacelle avec le précipité .

#### IV - DEPLACEMENT DU CO<sup>3ms</sup> TOTAL

- Garnir les trois flacons laveurs avec 200 cc de lessive de Soude à 40 %
- Garnir les 2 ampoules filtrantes d'un tampon de coton
- S'assurer que le flacon piège est bien vide
- Purger l'appareil en faisant passer de l'air pendant 5 minutes
- Fermer le robinet d'arrêt et introduire 50 cc de chlorure de Baryum ammoniacal dans l'erlen.
- Passer encore de l'air pendant 2 ou 3 minutes puis introduire sans . sans arrêter l'aspiration, par l'entonnoir à robinet, 250 cc d'eau - rincer l'entonnoir avec 10 cc d'acide chlorhydrique concentré -
- Chauffer à début d'ébullition et y maintenir durant 10 minutes.
- Fermer le robinet d'arrêt, ouvrir le robinet de l'entonnoir d'admission et retirer l'erlen contenant le chlorure de baryum et le boucher aussitôt -
- Remplacer le ballon d'attaque par un ballon propre, placer un nouvel erlen et l'appareil est à nouveau prêt à fonctionner.
- Chaque jour renouveler la lessive de Soude des 3 flacons laveurs et les tampons de coton.

#### V - DOSAGE DU CO<sup>3ms</sup> TOTAL

- Opérer très exactement comme il est expliqué pour le traitement de la solution du CO<sup>3H</sup> (Paragraphe III) .



GENERALITES	E A U X
	AGRESSIVITE

## I - PRINCIPE

L'agressivité de l'eau envers les ouvrages de béton est déterminée d'après : le pH, la teneur en sels et le titre alcalimétrique après saturation, d'après la formule de Langelier et le graphique de Hoover.

- Pour permettre des lectures plus rapides nous déterminons la teneur en sels d'après la résistivité de l'eau à examiner - Cette façon d'opérer nous semble suffisamment précise par la suite des calculs.

- La mesure du pH doit être faite sur le terrain.

## II - PRECISION

+ 10 %  
- 10 %

## III - RENDEMENT

- Un opérateur peut effectuer 25 déterminations complètes par jour.

## IV - PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS

### Produits

30	kg de marbre finement pulvérisé
500	cc de réactif coloré pour mesure de pH sur le terrain
3	l. de triéthanolamine pure
0,200	kg de potasse caustique RP en pastilles
2	g de méthylorange
2	g de réactif de Patton et Reeder
0,250	kg de chlorure de sodium RP
30	m papier indicateur pH 9,5 à 13
10	l. solution titrée de Complexon N/50
10	l. solution titrée d'acide chlorhydrique N/20

### Matériel

100	flacons de prélèvements
50	fioles cylindro-coniques de 250 cc
10	barreaux aimantés
1	doseur Héron de 2 x 5 cc

MODE OPERATOIRE	E A U X
	AGRESSIVITE

## I - PRELEVEMENTS

- Prélever deux échantillons d'eaux
- L'un est placé dans un flacon après avoir, si possible, déterminé le pH au moment du prélèvement - étiquetter flacon " A "
- Le 2eme prélèvement est placé dans un flacon contenant 30 g environ de marbre finement pulvérisé - le flacon est rempli d'eau à analyser, bouché et agité - étiquetter flacon " B "
- Amener le plus rapidement possible les deux échantillons au laboratoire

## II - DOSAGES A EFFECTUER

### Flacon A

- pH ( si la mesure n'a pu être faite au lieu de prélèvement)
- Ca par Complexonétrie selon la méthode courante

### Flacon B

- Filtrer le contenu du flacon et sur la solution déterminer :
- Résistivité - Calculer la conductivité et la salinité équivalente
  - Titre alcalimétrique complet - Selon méthode décrite au chapitre  $\text{CO}_3\text{H}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  -- par Volumétrie, mesure du TAC, exprimer en  $\text{CO}_3\text{Ca}$  mg/l.

N.B. Si cela est possible remplacer la mesure de résistivité par la détermination de l'extrait sec à 105° :

C A L C U L S	E A U X
	AGRESSIVITE

Sur le graphique de HOOVER ( voir page suivante )

- 1 - Choisir la courbe de température correspondant à celle pour laquelle l'agressivité est demandée.
- 2 - Porter en abscisse la salinité, exprimée en mg/l ; obtenue soit par le calcul à partir de la résistivité, soit par détermination de l'extrait sec à 105° (ce qui est préférable) -
- 3 - Le point de jonction Salinité - Courbe de température permet de trouver, sur l'échelle des ordonnées :  
la constante température - Salinité -
- 4 - Avec une règle joindre la constante température - Salinité trouvée avec la teneur en Ca (col. 3.)  
La droite tracée coupe la "ligne pivot" (col. 2.) en un point -
- 5 - Joindre ce point de la "Ligne pivot" avec la teneur en  $\text{CO}_3\text{Ca}$  total (TAC) pris sur la colonne 5 -
- 6 - Ce tracé coupe la colonne 4 en un point qui est le "pH de Saturation"
- 7 - Faire le calcul =

pH de l'eau à l'origine - pH de Saturation = index de Saturation

- Si ce nombre est positif

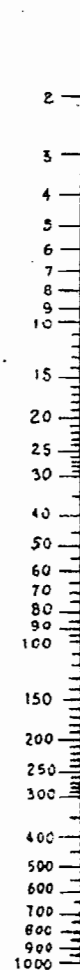
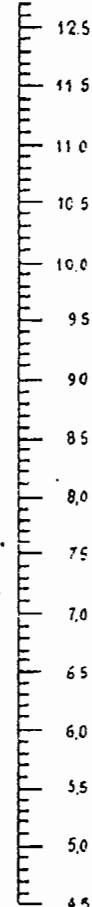
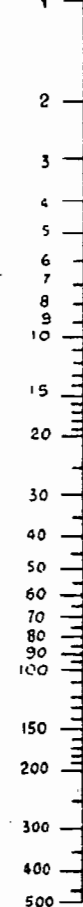
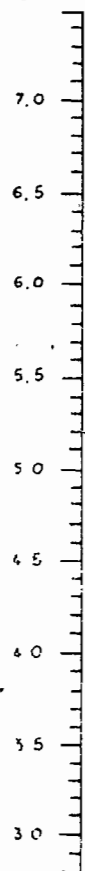
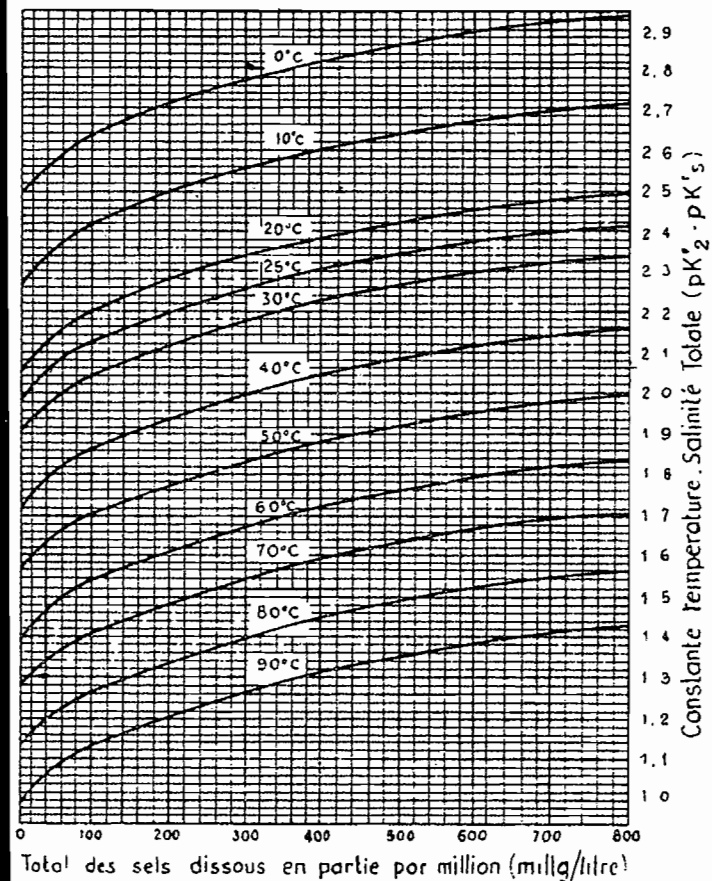
————→ l'eau est incrustante

- Si ce nombre est négatif

————→ l'eau est agressive

pH de l'eau à l'origine	pH de Saturation	Index de Saturation
7,6	8,1	- 0,5 (agressive)
8,4	7,8	+ 0,6 (incrustante)

Colonne 1

Colonne 2  
Ligne PivotColonne 3  
CalciumColonne 4  
pHsColonne 5  
Alcalinité

### CHAPITRE III

---

#### $\text{Cl}^-$

---

Nous dosons cet élément :

- par volumétrie : nous avons choisi la méthode de Volhard (dosage argentimétrique par retour) à notre avis plus précise et plus fiable que la méthode de Mohr (dosage direct par argentimétrie);
- par colorimétrie : nous utilisons la colorimétrie du thiocyanate ferrique formé par déplacement de l'ion  $\text{SCN}^-$  du thiocyanate mercurique par  $\text{Cl}^-$ . Cette méthode très valable en colorimétrie manuelle, donne d'excellents résultats en analyse automatique sur Technicon. Nous donnons les deux modes opératoires.



METHODE D'ANALYSE	EAUX
	CL
	par Méthode VOLHARD

- Prélever, à l'aide d'une pipette, une prise d'essai de 25 ou 50 cc pour les eaux saumâtres, de 100 cc pour les eaux douces et les placer dans un erlen de 250.
- Ajouter 5 cc d'acide nitrique 6N (1/2)
  - 20 cc  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/10 très exactement avec une pipette
  - 3 cc de Nitrobenzène
  - 5 gouttes de Nitrate de fer milieu  $\text{NO}_3\text{H}$  10 %

Bien agiter 2 minutes.

- Titrer avec solution de  $\text{SCnK}$  N/10 jusqu'à apparition d'une teinte rouge persistante.
- Noter sur la feuille d'analyse :
  - Prise d'essai en  $\text{Cm}^3$
  - Volume de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  ajouté en  $\text{Cm}^3$
  - Volume de  $\text{SCnK}$  versé en  $\text{Cm}^3$

N.B. - Si, dès le 1<sup>er</sup>  $\text{Cm}^3$  de  $\text{SCnK}$  on avait une coloration rouge persistante recommencer le dosage en prenant 40 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  au lieu de 20.

Blanc - Prendre un volume d'eau distillée égal à la prise d'essai du dosage -

Ajouter : 5 cc d'acide nitrique 6N

3 cc de nitrobenzène

5 gouttes de nitrate de fer

et titrer avec  $\text{SCn}$  jusqu'à apparition d'une teinte rouge persistante.





GENERALITES	EAUX
	Cl Colorimétrie du thiocyanate ferrique

### PRINCIPE

par formation de complexe mercurichlorure, l'ion SCN- du thiocyanate mercurique est déplacé et dosé par colorimétrie du  $Fe^{+++}$ .

### PRECISION

Eaux douces 0,25 %/cc de 0 à 50 mg/l

Eaux saumâtres 1 %/cc de 0 à 200 mg/l

### FIDELITE

Les mesures ont été effectuées sur une eau douce conservée en bombonne de verre et dont un échantillon était de temps à autre filtré et envoyé à l'analyse; Cet échantillon étant alors ajouté à une série courante et dosé avec , 12 mesures ont été ainsi effectuées du 17 Juin 1969 au 8 Décembre 1969; Sur une teneur moyenne de 16,5 mg/l l'écart type observé est de 1,5.

### CONSOMMATION PRODUITS et MATERIEL COURANT POUR 1000 DOSAGES

Acétate de Sodium 272 g

Thiocyanate <sup>mercurique</sup> ferrique 0,5 g

Sulfate ferrique et d'Ammonium 60 g

Acide nitrique concentré 0,965 l

Tubes de pompe Technicon : Orange - 4,5 tube

Noir - 3 "

Orange - Violet 1,5 tube

Rouge - 1,5 tube

Blanc - Violet 1,5 tube

Rouleau papier enregistreur 0,3

Godets 2cc : 10

PREPARATION DES SOLUTIONS	EAUX
	Cl <sup>-</sup> Colorimétrie du Thiocyanate ferrique

#### SULFATE FERRIQUE et D'AMMONIUM

Peser 60 g de sulfate double  $(SO_4)^2 FeNH_4, 12H_2O$ , dissoudre dans un mélange de : 570 cc d'eau permutée  
+ 430 cc d'acide nitrique concentré

#### THIOCYANATE MERCURIQUE SATURE

- Très peu soluble : 0,7 g/l
- Agiter de temps à autre le flacon de réserve du thiocyanate mercurique en vérifiant qu'il y ait toujours de la poudre non dissoute au fond.
- Quand le flacon du Technicon est vide, décanter sur filtre (papier bande bleue) la solution de réserve nécessaire.
- Compléter ensuite dans le flacon de réserve avec de l'eau permutée et , si nécessaire, du thiocyanate en poudre.

#### ACETATE de SODIUM ~ M/4

- Peser 136 g d'acétate de Sodium cristallisé  $(3H_2O)$
- Dissoudre avec l'eau permutée
- Compléter le volume à 4 l.

#### ACIDE NITRIQUE 6 N

(Utilisé pour le nettoyage de l'appareil)

- Mélanger 570 cc d'eau permutée et 430 cc d'acide nitrique concentré.

SOLUTIONS ETALONS	EAUX
	Cl <sup>-</sup> Colorimétrie du Thiocyanate ferrique

SOLUTION ETALON 1mg/cm<sup>3</sup> de Cl<sup>-</sup>

- Sécher durant 24 heures à l'étuve à 105°, du chlorure de sodium (très pur) broyé.
- Peser 1,649 g de NaCl séché, dissoudre à l'eau permutée compléter le volume à 1 l. bien agiter.

GAMMES "EAUX DOUCES" et "EAUX SAUMATRES"

Préparer 8 fioles de 500 cc et une burette de 25 cc graduée au 1/20° cm<sup>3</sup>.

200%/cc= mesurer 100 cc de solution étalon à 1mg/cc et compléter à 1l eau permutée:

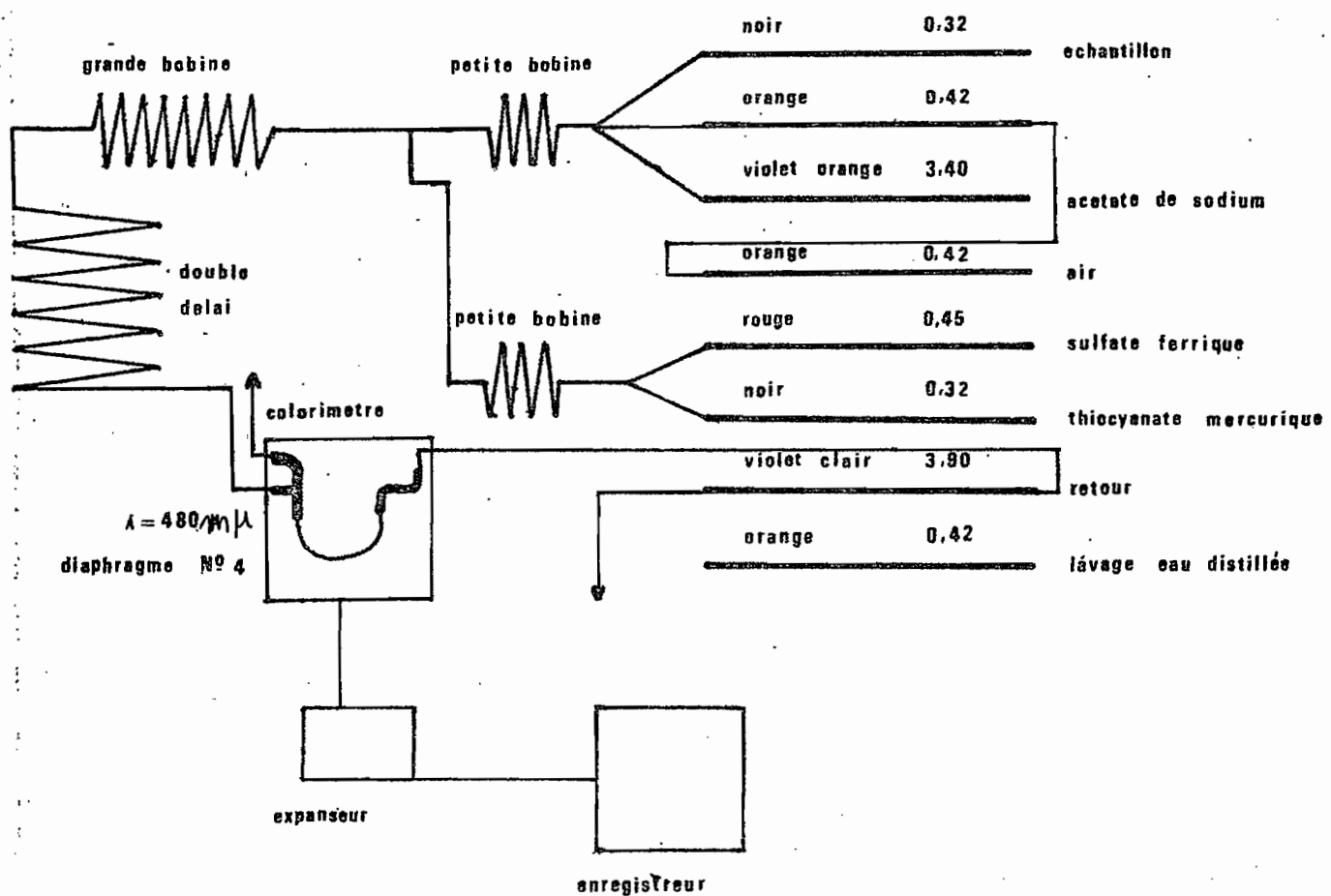
100%/cc	"	50 cc	"	"	"	"	"
50%/cc	"	25 cc	"	"	"	"	"
20%/cc	"	10 cc	"	"	"	"	"
10%/cc	"	5 cc	"	"	"	"	"
5%/cc	"	2,5cc	"	"	"	"	"
3%/cc	"	1,5cc	"	"	"	"	"
1%/cc	"	0,5cc	"	"	"	"	"

Montage  
TECHNICON

EAUX

CF

Colorimétrie du thiocyanate ferrique



MODE OPERATOIRE	EAUX
	Cl <sup>-</sup> Colorimétrie du Thiocyanate ferrique

### REGLAGES TECHNICON

Préleveur = godets 2 cc - Vitesse 40 échantillons/heure

Bobine de délai = double

Colorimètre = filtres 480 m/<sup>u</sup> - diaphragme 4

Expanseur d'échelle = eaux douces × 4

eaux saumâtres × 2

### GAMMES UTILISEES

Eaux douces 50  $\gamma$ /cc-20  $\gamma$ /cc-10  $\gamma$ /cc-5  $\gamma$ /cc- 3  $\gamma$ /cc- 1  $\gamma$ /cc- 0

Eaux saumâtres 200  $\gamma$ /cc-100  $\gamma$ /cc-50  $\gamma$ /cc-20  $\gamma$ /cc-10  $\gamma$ /cc- 0

Une 3ième gamme est parfois utilisée pour des eaux très peu chargées : 10, 5, 3, 1, 0  $\gamma$ /cc (Expanseur × 10).

### NETTOYAGE DU CIRCUIT UNE FOIS LES DOSAGES TERMINES

- Réunir les tubes servant au prélèvement des 3 réactifs

Sulfate ferrique

Thiocyanate

Acétate de Sodium

dans le flacon d'acide nitrique ~6 N

- Laisser le tube de lavage dans l'eau permutée
- Faire marcher l'appareil 15 minutes
- Laver ensuite l'extrémité des tubes de prélèvement de réactifs et les placer dans un becher d'eau permutée et faire marcher l'appareil 30 minutes.



GENERALITES	EAUX
	Cl <sup>-</sup>
	Colorimétrie du
	thiocyanate ferrique
	METHODE MANUELLE

La méthode décrite pour l'utilisation à l'autoanalyseur est également applicable en colorimétrie manuelle.

Nous l'avons pendant un certain temps utilisée avec un spectrophotomètre "JEAN et CONSTANT".

#### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 60 dosages par jour -

#### PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES EFFECTUES A CETTE CADENCE

##### Matériel

- 104 fioles jaugées de 50 cc bouchées
- 1 pipette à 2 trous de 25 cc
- 1 doseur héron 2 x 4 cc
- 1 " " 2 x 2 cc
- 3 cuves de 10 Cm par spectrophotomètre "Jean et Constant"

##### Produits

- Fer pur .,.,.,.,.35 g
- Acide nitrique .. 3 L.
- Thiocyanate mercurique ..... 1,5 g

PREPARATION DES SOLUTIONS	EAUX
	Cl <sup>-</sup>
	par Colorimétrie
	du Ferrithiocyanate:

#### SOLUTION ACIDE DE NITRATE DE FER

- Peser 7 g de fer pur dans un becher de 600 cc -
- Attaquer par 100 cc d'acide nitrique RP au 1/2
- Recouvrir d'un verre de montre et attaquer très lentement en chauffant au bain sable à douce température -
- Lorsque tout est attaqué, filtrer (il reste toujours quelques milligrammes d'insoluble) -
- Passer en ballon jaugé de 1 L, ajouter 500 cc d'acide nitrique RP concentré et compléter le volume à 1 litre - bien agiter.

#### SOLUTION SATURÉE A THIOCYANATE DE MERCURE

- Peser, 0,5 g de Thiocyanate de mercure en becher de 1 L. - mettre sur agitateur magnétique avec 800 cc environ d'eau permutée et agiter 5 h. - filtrer, passer en ballon jaugé de 1 litre - compléter au trait de jauge avec eau permutée -



METHODE D'ANALYSE	EAUX
	Cl <sup>-</sup>
	par Colorimétrie du Ferrithiocyanate

- Préparer des ballons jaugés de 50 cc en nombre égal à celui des échantillons, plus deux pour l'étalonnage.
- Les laver très soigneusement, à l'eau permutée

#### SOLUTIONS D'ETALONNAGE

- Dans les ballons destinés à l'étalonnage marqués O et E, placer =
  - dans le O : 25 cc d'eau permutée
  - dans le E : - 10 cc de Solution étalon de Cl<sup>-</sup> à 17,7 mg/l (mesures avec une pipette de précision)
  - 15 cc d'eau permutée

#### DEVELOPPEMENT DE LA COLORATION

- Dans les ballons destinés aux échantillons prélever 25 cc d'eau à analyser
- Ajouter dans chaque ballon (étalonnage et échantillons)
  - 4 cc de Solution acide de nitrate de fer (mesurés avec doseur héron ou à défaut avec une burette) - agiter -
  - 2 cc de Solution saturée de Thiocyanate de mercure (mesurés avec un doseur héron ou à défaut avec une burette)
- Compléter à 50 cc avec eau distillée. Agiter - Laisser reposer à l'obscurité 20 minutes -

#### COLORIMETRIE

- Mettre le spectrophotomètre en "chauffage" dès que la coloration a été développée -
- Régler = La longueur d'onde sur 452,5 m<sup>u</sup>
- La sensibilité sur 5
  - Utiliser des Cuves de 10 Cm
  - Cellule A

#### REGLAGE DU O

- Placer l'aiguille du grand cadran sur 0 -
- Placer dans le porte-Cuves les solutions O et Etalon -
- Mettre la Cuve O sur le trajet du rayon lumineux
- Régler le milliamperemètre sur 0 grâce aux boutons de réglages électrique (volet tiré) et optique (volet ouvert)

#### ETALONNAGE DU SPECTROPHOTOMETRE

- Présenter alors la Cuve contenant l'étalon
- Ouvrir le volet
- Tourner le bouton du "coin optique" jusqu'à régler le milliamperemètre sur 0 -

A ce moment bloquer le bouton de commande du "coin optique", puis visser, ou dévisser le bouton de réglage du grand cadran (derrière l'appareil) jusqu'à placer l'aiguille sur 90 -

## CONTROLE - TARE

Débloquer alors le bouton de commande du "coin optique", placer sur le trajet lumineux la Cuve 0, de la main gauche tourner, vers l'avant le bouton de la tare T" -

Manoeuvrer le bouton du coin optique pour équilibrer le millivoltmètre sur la position 0 - noter le chiffre du grand cadran - on doit obtenir une valeur comprise entre 83 et 85 - Si le controle donnait un chiffre différent refaire le tarage et, éventuellement la solution - étalon

- L'appareil est alors prêt pour les mesures
- On laisse en place la Cuve de la Solution 0 ce qui permettra, toutes les 5 mesures, de vérifier la stabilité du 0 -

MESURES - Placer l'échantillon dans la Cuve, essuyer bien soigneusement les faces transparentes, et placer la Cuve sur le trajet du rayon lumineux - ouvrir le volet - manoeuvrer le bouton de commande du coin optique de façon à amener l'aiguille du milliamperemètre sur 0 - effectuer la lecture -

Transcrire tous les résultats sur la feuille de travail -

## CALCUL DES ANALYSES

Formule générale

$$\frac{177 \times n \text{ divisions pour échantillon}}{N \text{ Divisions pour E} \times PE \text{ en cc}} = Cl^- \text{ g/m}^3$$

Dans les conditions habituelles =

N divisions pour E = 90

P.E. en cc = 25 cc

$0,079 \times n \text{ divisions pour échantillon}$  -----  $Cl^- \text{ g/m}^3$

$0,0022 \times$ -----"-----"-----"-----"-----  $Cl^- \text{ éq/m}^3$

## S

Dans les eaux naturelles, nous rencontrons généralement cet élément sous la forme  $\text{SO}_4^{4-}$  et plus rarement  $\text{S}^{--}$ .

Les teneurs sont le plus souvent très faibles :

- $\text{SO}_4^{4-}$  souvent inférieur à 5 mg/l
- $\text{S}^{--}$  presque toujours inférieur à 1 mg/l

De telles concentrations ne permettent pas d'utiliser la gravimétrie, celle-ci n'étant valable qu'à la condition d'obtenir un précipité  $\geq 50$  mg environ, car la solubilité du sulfate de baryum atteint 84 mg/l (correspondant à 35 mg/l de  $\text{SO}_4^{4-}$ ) en milieu HCl N.

La méthode par dosage complexométrique de l'excès de  $\text{Ba Cl}_2$  n'est également pas utilisable pour les teneurs sus-indiquées..

Les grandes concentrations d'échantillon, pour atteindre les teneurs minima nécessaires, ne donnent pas toujours satisfactions (souillures fréquentes), de plus elles sont très longues et ne permettent pas la grande série.

Ces raisons nous ont conduit à utiliser les méthodes suivantes :

- $\text{SO}_4^{4-}$  Turbidimétrie très valable pour les teneurs  $\geq 2$  mg/l
- $\text{S}^{--}$  Colorimétrie à diméthyl-paraphénylène-diamine, seule méthode applicable à notre connaissance.

Ces 2 méthodes nous ont donné d'assez bons résultats à conditions de se conformer très strictement au mode opératoire décrit.

GENERALITES	EAUX
	SO <sup>4--</sup> par turbidimétrie

### PRINCIPE

Les sulfates sont précipités, en milieu chlorhydrique  $\approx 0,5$  N, à l'état de sulfate de baryum.

Le précipité est maintenu en suspension homogène, suffisamment longtemps pour que l'on puisse effectuer les mesures, par addition de "Tween 20" (monolaurate de polyhydroxyéthyl-sorbitol).

L'intensité du trouble est mesurée au spectromètre à 650 nm.

Lorsque les eaux sont colorées on opère une 2e mesure sans adjonction de chlorure de baryum, mais en utilisant le même étalonnage du photomètre et en observant les mêmes conditions de manipulation, y compris le temps de réaction (solubilisation de matières en pseudo solution, modification de coloration etc ...).

Nous avons essayé divers réactifs pour le maintien en suspension du précipité : gélatine, alcool glycéринé, agar agar, etc ... mais c'est le "Tween 20" qui nous a donné le plus satisfaction.

PRECISION : 0,5 mg/l

RENDEMENT : 2 opérateurs bien entraînés peuvent effectuer 60 déterminations par jour.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS A CETTE CADENCE

- 4 l acide chlorhydrique
- 70 g chlorure de baryum
- 0,2 l "Tween 20" (fournisseur "Serlabo")
- 75 fioles jaugées de 50 cc, bouchées
- 1 éprouvette graduée de 50 cc
- 1 burette de 25 cc graduée au 1/20e de cc
- 2 burettes de 50 cc graduées au 1/10e de cc
- 2 cuves à faces parallèles de L = 40 mm pour spectromètre

PREPARATION des SOLUTIONS	EAUX / VEGETAUX
	S Total par Turbidimétrie

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 %

- 100 cc d'acide chlorhydrique pur sont placés dans un ballon jaugé de 1 l.
- Compléter le volume avec de l'eau permutée bouillie; bien agiter.
- Conserver en flacon de verre jaune.

#### CHLORURE de BARYUM STABILISE

- Pesser, dans un becher de 400 cc, 10 g de chlorure de baryum.
- Dissoudre à l'eau permutée bouillie.
- Ajouter 10 cc d'acide chlorhydrique concentré.
- Passer en fiole jaugée de 1 l.
- Ajouter 20 cc de " Tween 20 ".
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée bouillie.
- Bien agiter.

MODE OPERATOIRE	EAUX - VEGETAUX
	SO <sup>4</sup> ---
	par Turbidimétrie

Ces mesures nécessitent le travail simultané de 2 opérateurs.

## 1 - PLANIFICATION DES OPERATIONS

On dispose d'un réveil sur lequel les indications des minutes ont été repérées en rouge pour les nombres pairs et en noir pour les nombres impairs; de plus, les temps 54 min. et 57 min. portent un repère vert.

A partir de la 1<sup>ere</sup> feuille d'échantillons à analyser, on garnit de la façon suivante le tableau "Photométrie" :

PHOTOMETRIE

	Fin d'agitation h			+ 15 minutes h		
1 <sup>er</sup> échantillon	1	1	12	1	1	27
2 <sup>e</sup> échantillon	1	1	14	1	1	29
3 <sup>e</sup> échantillon	1	1	16	1	1	31
etc .....	!	!	!	!	!	!

De cette façon, à chaque repère rouge, un opérateur finit d'agiter un échantillon ( selon sa rapidité, il a commencé l'adjonction de réactifs 20 ou 30 secondes avant ) et à chaque repère noir, un 2<sup>e</sup> opérateur effectue une mesure photométrique.

En raison du temps nécessaire au réglage du "0 et du 100" sur le photomètre, les 2 premiers points de la gamme sont effectués avec un écart de 3 minutes.

Si pour une raison quelconque un retard était pris, l'échantillon est sauté et l'on continue selon le plan de travail établi.

Les échantillons sautés sont repris en fin de série; il en est de même pour les échantillons de trop forte ou trop faible teneur qui

seront refaits sur des prises d'essai différentes.

2 - Mettre le spectrophotomètre " en chauffage "

### 3 - PREPARATION de la GAMME

Dans des fioles jaugées de 50 cc, introduire les quantités suivantes d'eau distillée (mesurée avec une éprouvette) et de solution étalon de  $\text{SO}_4^{4-}$  (mesurée très exactement avec une burette de précision).

Fiole	Eau distillée	Sol <sup>on</sup> $\text{SO}_4^{4-}$ 100 $\gamma$ /cc	Teneurs $\text{SO}_4^{4-}$ en $\gamma$ /cc
O	40 cc	0 cc	0 $\gamma$ /cc
A	39 cc	1 cc	2 "
B	37 cc	3 cc	6 "
C	35 cc	5 cc	10 "
D	33 cc	7 cc	14 "
E	32 cc	8 cc	16 "
F	31 cc	9 cc	18 "
G	30 cc	10 cc	20 "

### 4 - PRELEVEMENT des ECHANTILLONS

Prélever une aliquote de chaque échantillon et la placer dans des fioles jaugées de 50 cc numérotées.

Aligner ces fioles sur la paillasse, à la suite de celles renfermant la gamme.

### 5 - DEVELOPPEMENT de la TURBIDIMETRIE

- Régler le réveil sur 12h53
- Quand l'aiguille des secondes arrive sur 30 ou 40 (selon la rapidité du manipulateur):

a/ verser dans la fiole jaugée " 0  $\gamma$ /cc " :

- 2,5cc d'acide chlorhydrique à 10% (burette)
- 5cc de solution stabilisée de chlorure de baryum (burette)
- compléter le volume à 50cc avec de l'eau bidistillée
- boucher la fiole
- agiter énergiquement 20 fois
- poser sur la paillasse

à ce moment le réveil doit indiquer 12h54 (1er repère vert)

- b/ La 2ième opération, fiole "20  $\gamma$ /cc" est opérée 3 minutes après et se termine à 12h57 (2e repère vert).
- c/ Les opérations suivantes se déroulent toutes les 2 minutes selon le tableau de travail.

## 6 - TURBIDIMETRIE

Régler l'appareil selon les indications de la feuille de travail

- a/ Lorsque le réveil indique 1h09
  - saisir la fiole marquée "0  $\gamma$ /cc"
  - l'agiter énergiquement 5 fois
  - passer dans une cuve de 4 cm
  - régler le "0" du spectrophotomètre sur cette solution
- b/ Lorsque le réveil indique 1h12
  - saisir la fiole marquée "20  $\gamma$ /cc"
  - l'agiter énergiquement 5 fois
  - passer la solution en cuve de 4
  - régler le "100" du spectrophotomètre sur cette solution
- c/ Lorsque le réveil indique 1h15
  - agiter et opérer la mesure de la solution "18  $\gamma$ /cc".

A partir de là, opérer une mesure toutes les 2 minutes à chaque fois que l'aiguille des minutes est sur un repère noir. Les échantillons sont passés à la suite des points de la gamme.

## 7 - CAS des SOLUTIONS COLOREES

- Après que les mesures aient été faites, reprélever la même quantité de solution dans une fiole jaugée de 50 cc.
- Ajouter 2,5cc d'acide chlorhydrique à 20%.
- N e pas ajouter de chlorure de baryum stabilisé
- Compléter le volume à 50 cc avec de l'eau permutée.
- Boucher les fioles
- Agiter énergiquement 20 fois
- Laisser reposer 15 minutes
- Agiter à nouveau 5 fois
- Opérer aussitôt la mesure au photomètre
- Noter le résultat de la mesure dans la colonne "Témoin".



CALCULS DES ANALYSES	E A U X
	SO <sup>4--</sup> par Turbidimétrie de SO <sup>4</sup> Ba

1 - Porter sur une feuille de papier millimétré les chiffres obtenus pour les solutions de la gamme.

- Horizontalement les divisions du spectrophotomètre

- Verticalement les teneurs en SO<sup>4--</sup>  $\gamma$ /cc.

2 - Relever les teneurs en  $\gamma$ /cc correspondant aux échantillons -  
(SO<sup>4--</sup>  $\gamma$  /cc dans dilution )

$$3 - \frac{\text{SO}^{4--} \gamma / \text{cc dans dilution} \times \text{Vol. Sol.}^{\text{on}} \text{ cc}}{\text{P. E. cc}} = \text{SO}^{4--} \text{ g/m}^3$$

$$4 - \frac{\text{SO}^{4--} \text{ g/m}^3}{49} = \text{SO}^{4--} \text{ éq. /m}^3$$

# EAUX

Nom:

Visd:

$l_e = \dots$

SO<sup>4</sup> - 13

(Turbidimetrie  $\text{SO}_4^{2-}\text{Ba}$ )

Commencé

Terminée

Verifiè  
(Visa)

Relevé  
d'activité

Nombre  
d'échantillons :

Le - - - - - Le - - - - -

Le - - - - -

[illegible]

GENERALITES	E A U X
	S <sup>--</sup> Colorimétrie à la Diméthyl-paraphénylène-diamine

Nous avons adapté à notre cas particulier du dosage dans les eaux de barrage, la réaction de Caro décrite par Rimattei et Andrei, avec quelques modifications apportées au laboratoire du Professeur Dommergue du Centre de Pédologie Biologique de Nancy.

Toutefois nous avons dû renoncer au déplacement de l'H<sub>2</sub>S tel qu'il est effectué à Nancy car les teneurs que nous avons à mesurer sont extrêmement faibles, bien inférieures au  $\gamma$ /cc, et lors du déplacement les pertes étaient par trop importantes.

Telle que nous l'utilisons la méthode s'adapte fort bien à l'autoanalyseur Technicon à la condition de prendre de grandes précautions pour éviter le départ ou l'oxydation de l'hydrogène sulfuré. Pour cela tous nos réactifs sont préparés avec de l'eau bouillie, l'air de fractionnement de l'autoanalyseur est remplacé par de l'azote préalablement débarrassé de toute trace d'oxygène par lavage dans une solution de pyrogallate de soude.

Le préleveur d'échantillon est recouvert d'une housse de plastique où l'on maintient une atmosphère d'azote.

### Principe

Formation de bleu de méthylène par action de S<sup>--</sup> sur la diméthyl-paraphénylène-diamine en milieu acide. L'addition d'alun de fer accélère la réaction qui est très lente.

### Précision

On obtient un pic bien lisible à 0,05  $\gamma$ /cc. On peut même estimer 0,03  $\gamma$  (avec 50 % d'erreur possible).

PREPARATION DES SOLUTIONS	E A U X
	S Colorimétrie à la D.P.P.D.

### Eau permutée bouillie

Dans un bécher de 5 l. placer environ 4 l. d'eau permutée, porter à forte ébullition et y maintenir durant 5 minutes. Dès que la solution est tiède (environ 50°) passer en flacon et bien boucher.

### Alun de fer

Peser 125 g d'alun de fer (sulfate de Fer III et d'ammonium), les faire dissoudre dans environ 800 cc d'eau permutée bouillie + 25 cc d'acide sulfurique environ N. Compléter ensuite le volume à 1 l. avec de l'eau permutée bouillie.

### Diméthyl -paraphénylène-diamine

Peser 1 g de produit pur, faire dissoudre dans 200 cc d'eau permutée bouillie + 200 cc d'acide sulfurique environ N. Compléter ensuite le volume à 1 l. avec de l'eau permutée bouillie.

### Solution de pyrogallol pour le laveur à azote

Le flacon laveur est garni de solution de pyrogallate de soude :

- 40 g de soude en pastilles sont dissous (bien agiter) dans 200 cc d'eau permutée. Faire dissoudre ensuite 45 g d'acide pyrogallique. Compléter le volume à 250 cc, conserver en flacon de verre jaune bien bouché.

GAMME ETALON	E A U X
	S <sup>--</sup> Colorimétrie à la D.P.P.D.

Solution étalon 1 mg/cc de S<sup>--</sup>

Peser 7,500 g de monosulfure de sodium cristallisé (Na<sub>2</sub>S , 9 H<sub>2</sub>O) et les dissoudre à l'eau permutée bouillie et bien refroidie. Compléter le volume à 1.000 cc. Noter la date de préparation, cette solution doit être refaite tous les mois.

Solution à 10 γ/cc de S<sup>--</sup>

Cette solution et la gamme doivent être préparées extemporanément. Remplir, jusqu'au ras du col, un ballon jaugé de 100 cc, avec de l'eau permutée bouillie.

Ajouter 1 cc de solution étalon à 1 mg/cc avec une pipette de précision.

Compléter le volume à 100 cc avec de l'eau permutée bouillie et préparer aussitôt la gamme :

Préparer 7 ballons jaugés de 50 cc bouchés.

Titre	Solution à 10 γ/cc	
1 γ/cc	5 cc	Compléter aussitôt à 50 cc avec eau permutée bouillie
0,6	3	
0,4	2	
0,2	1	
0,1	0,5	
0,05	0,25	
0	0	

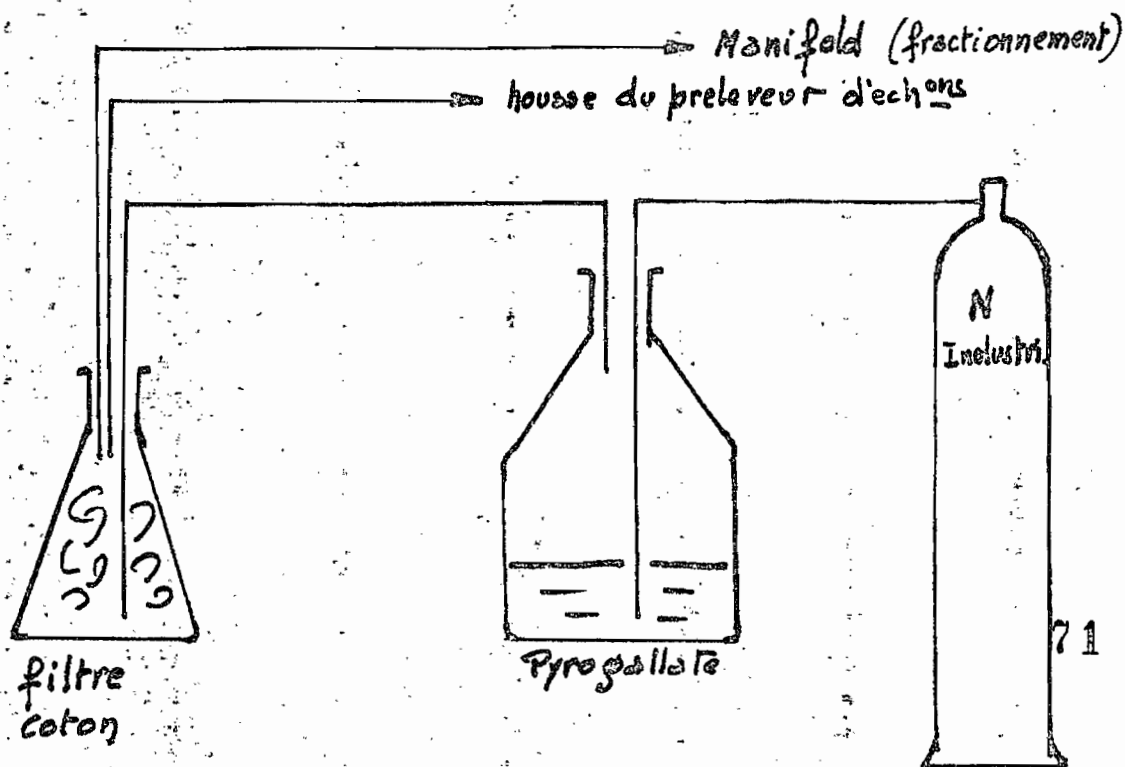
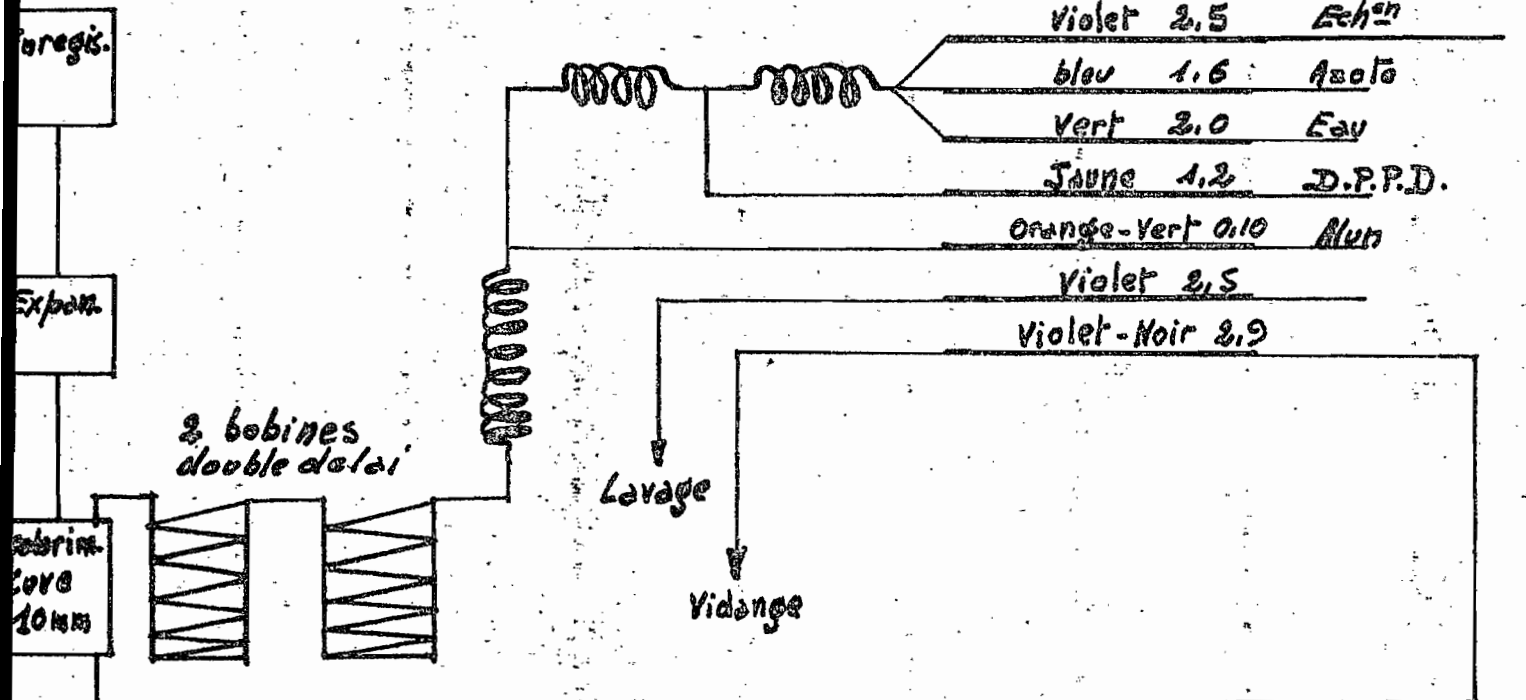
MODE OPERATOIRE	E A U X
	S-- Colorimétrie à la D.P.P.D.

- Les solutions sont branchées comme indiqué sur le croquis du manifold.
- La manipulation la plus délicate est le réglage du débit d'azote.
- Le prélèvement est fait sur le plan d'eau dans des flacons pleins à ras bord, et bouchés de façon telle qu'ils ne contiennent pas une seule bulle d'air.
- Les flacons sont amenés auprès du technicon la veille au soir du dosage, afin de bien laisser décanter les matières en suspension.
- Le remplissage des godets de l'autoanalyseur est fait en évitant de soulever le dépôt.
- Le préleveur est aussitôt recouvert de la cloche à azote.

Montage  
Technicon

Eaux

S<sup>++</sup>  
colorimétrie à la D.P.P.D.



Eaux

Opérateur

Nom :

Visa :

le :

S --  
 colorimétrie à la  
 méthyl - p - phénylène diamine

Commencé

le :

Terminé

le :

Vérifié  
(visa)Relevé  
d'activité
☐
Nombre  
d'échons :

No bo.	Preleveur		S -- mg/l (lecture)	Observations	Tracé	Reglages Autoanalyseur
	Pl. n°	God. n°				
					ne	Preleveur:
					Date	godets: 8 cc
						Vitesse: 30 E/h
					Deviation maxi	Bain marie
					18/100	utilisé
						Sans Chauffage
					Gamme	Bobine delay
					18/100	1 color.
					0,6	2 } réunis
					0,4	3 } bain marie
					0,2	4 } bain marie
					0,1	Colorimetre
					0,05	filtres = 660 m
					0	diaphragme = 8
					18/100	Expenseur:
						X 4
						Enregistreur
						base = 95
						18 = ~ 15
72						Placer la tente à Azote sur le preleveur et brancher les 2 arrivées d'Azote sur la tente et sur le manifold
						Solutions utilisées
						Alun de fer 125 g/l
						Diméthyl para phénylène diamine
						Eau permutée bouillie

Attention à bien surveiller le débit d'Azote



## CHAPITRE V

---

### PHOSPHORE

---

Colorimétrie du bleu de molybdène

- manuelle
- à l'autoanalyseur Technicon

Les eaux sont débarassées des matières en suspension  
par floculation en milieu 1 % HCl

GENERALITES	EAUX
	PO <sup>4---</sup>
	par colorimétrie du Bleu de molybdène

### PRINCIPE

On forme avec l'ion PO<sup>4---</sup> et le molybdate d'ammonium, en milieu sulfurique, un complexe de phosphomolybdate qui, réduit par le Chlorure stanneux, donne un composé bleu absorbant particulièrement à 830m<sup>μ</sup>

Malgré l'ajustement du pH où se produit la réaction, on peut craindre une réduction de l'excès de molybdate d'ammonium; mais comme la coloration bleue développée dans ce cas absorbe surtout 630 m<sup>μ</sup>, une détermination opérée dans la bande de 830 m<sup>μ</sup> ne peut être gênée par cette interférence.

Notre laboratoire ne possédant pas de spectrophotomètre, nous utilisons un colorimètre avec filtre de 650 m<sup>μ</sup> ce qui nous fait craindre d'avoir des chiffres trop forts.

Nous évitons l'interférence due à Si<sup>++++</sup> par l'adjonction d'acide citrique à 1 %.

### PRECISION

± 4 divisions du colorimètre correspondent dans les conditions de l'analyse à ± 0,11 g/m<sup>3</sup> de PO<sup>4---</sup>

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer une série de 50 dosages par jour.

### PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DOSAGES EFFECTUES à cette cadence

Produits : Acide citrique RP ..... 15 g  
Molybdate d'ammonium ..... 35 g  
Acide sulfurique RP pour toxicologie..... 1 kg  
Chlorure stanneux RP ..... 10 g  
Acide chlorhydrique RP ..... 15 cc  
Etain en grenailles ..... 5 g

Matériel : 100 tubes à essai "pour colorimétrie" jaugés à 20 cc  
100 bouchons caoutchouc n° 14  
2 burettes de 25 cc  
2 burettes de 5 cc  
6 supports de tubes à essais ( 10 tubes chacun )

! PREPARATION DES ! * SOLUTIONS	! EAUX ! ! PO <sup>4</sup> --- ! par colorimétrie du Bleu de ! Molybdène
------------------------------------	--

#### ACIDE CITRIQUE à 1 %

Dissoudre 10 g d'acide citrique dans de l'eau permutée, froide.  
Faire volume à 1 l.

#### SOLUTION SULFURIQUE DE MOLYBDATE D'AMMONIUM

a) Dissoudre 25 g de Molybdate d'Ammonium dans 200 cc d'eau tiède  
( 60° environ)

si nécessaire filtrer ----> Solution (a)

b) Mesurer 280 cc d'acide sulfurique concentré. Les verser, avec précautions et en agitant sans cesse, dans 520 cc d'eau distillée.

Laisser bien refroidir ----> Solution (b)

Verser lentement et en agitant la solution (a) dans la solution (b)

#### CHLORURE STANNEUX " pour COLORIMETRIE "

Peser 5 g de Chlorure Stanneux dans un becher de 250 cc

Ajouter 20 cc d'acide chlorhydrique pur

Couvrir d'un verre de montre; tiédir au bain sable pour dissoudre.

Laisser refroidir; passer dans un ballon jaugé de 200 cc, compléter le volume avec de l'eau distillée.

Conserver en flacon de verre jaune; mettre au fond du flacon un petit grain d'étain métallique.

#### SOLUTION ETALON de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> - Voir à " Solutions Titrées "

METHODE D'ANALYSES	EAUX
	$\text{PO}_4^{4-}$ par colorimétrie du bleu de molybdène

- Prendre 20 cc d'eau dans un tube jaugé pour colorimètre LUMETRON.
- Prendre 9 tubes pour confection de la gamme, marqués O, A, B, C, D, E, F, G, H.
- Remplir 1 burette de 10 cc avec la Solution étalon de  $\text{P}^{20}_5$  à 5  $\gamma$  /cc  
Placer dans le tube A-0,5 cc de Solution étalon

B-1,0 cc	"	"
C-1,5 cc	"	"
D-2,0 cc	"	"
E-2,5 cc	"	"
F-3,0 cc	"	"
G-3,5 cc	"	"
H-4,0 cc	"	"

Ajouter ensuite de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (20cc) ;  
le tube marqué O ne contient que de l'eau distillée.

- Ajouter dans chaque tube, gamme et échantillons, 1 cc d'acide citrique à 1%, puis :  
1e - une goutte de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  au 1/2, bien agiter.  
2e - 1 cc de Solution Sulfurique de Molybdate d'Ammonium bien agiter.  
3e - 4 gouttes de Chlorure Stanneux "pour colorimétrie".  
Bien agiter, attendre 5 minutes et colorimétrer.

#### MESURE AU COLORIMETRE LUMETRON

- Placer le filtre rouge de Longueur d'onde 650
- Mettre le tube O dans le compartiment marqué "Blanc" et étalonner l'appareil sur 100 avec ce tube.
- Faire ensuite les lectures de la gamme et des échantillons.
- Laisser le tube O dans le porte tube; entre chaque lecture, passer le O et, si nécessaire, corriger le tarage du 100.

N.B. Cette gamme est strictement la même que celle qui est utilisée pour le  $\text{P}^{20}_5$  dans les sols. Les échantillons d'eaux et de sols peuvent être passés avec une même gamme à condition de développer les couleurs au même moment.

! CALCUL des ANALYSES !	EAUX
	PO <sup>4---</sup> Colorimétrie du bleu de molybdène

Disposer d'une feuille de papier millimétré où sont portés :

- sur l'échelle horizontale les quantités de PO<sup>4---</sup> en  $\gamma$  .
- sur l'échelle verticale les graduations du colorimètre

- 1 - Porter au crayon chacune des lectures de la gamme (de 0 =100 à H = 26.8)
- 2 - Avec la règle courbe, tracer au crayon la courbe qui relie ces points.
- 3 - Relever les  $\gamma$  de PO<sup>4---</sup> correspondants aux mesures effectuées et les inscrire dans la colonne  $\gamma$  / P.E. de la feuille d'analyse.

$$4 - \frac{\gamma / PE}{PE \text{ en cc}} = \text{g/m}^3$$

$$5 - \frac{\text{g/m}^3}{31,7} = \text{éq/m}^3$$

N.B. - Joindre la courbe à la feuille d'analyse.

Pour les lectures inférieures à celle du point H de la courbe ( 26,8  $\gamma$  ) ne rien inscrire, les analyses doivent être refaites.

GENERALITES	EAUX
	$\text{PO}_4^{---}$ Colorimétrie au Technicon

### PRINCIPE

Nous opérons sur des eaux débarassées de leurs matières en suspension par floculation avec 1 % d'HCl.

Comme dans la méthode précédente, on forme avec l'ion  $\text{PO}_4^{---}$  et le molybdate d'ammonium, en milieu sulfurique, un complexe phosphomolybdate.

Sur l'autoanalyseur, ce complexe est réduit à 85° par l'acide ascorbique.

L'interférence de la  $\text{Si}^{++++}$  n'est pas à craindre à l'acidité où nous opérons, mais nous introduisons quand même, par mesure de précaution, de l'acide citrique avant la formation du complexe.

PRECISION : 0,1 mg/l  $\text{PO}_4^{---}$

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

8	tubes de pompe	violet-blanc	(3,90 cc/mn)
3	"	violet-noir	(2,90 " )
3	"	vert	(2,00 " )
2	"	jaune	(1,20 " )
2	"	violet-orange	(3,40 " )

0,5 l acide sulfurique

1,5 l acide chlorhydrique

40 g acide ascorbique

10 g acide citrique

1,5 rouleau de papier enregistreur, linéaire, Technicon.

PREPARATION DES SOLUTIONS	EAUX
	P par colorimétrie du bleu de molybdène

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE 1 %

Dans un bécher de 5 l, placer 3,960 l d'eau bidistillée, mesurée à l'éprouvette, et 40 cc d'acide chlorhydrique concentré, mesurés avec une éprouvette de 50 cc. Bien agiter, passer en flacon de plastique.

#### ACIDES SULFURIQUE 1,65 N ET CITRIQUE 1,5 g/l

Mesurer avec une éprouvette 1,708 l d'eau bidistillée, les placer dans un bécher de 3 l. Verser dedans en agitant constamment, 92 cc d'acide sulfurique concentré, mesurés avec une éprouvette de 100 cc. Laisser refroidir.

Dans un bécher de 400, peser 3,0 g d'acide citrique. Les faire dissoudre dans 200 cc d'eau bidistillée.

Quand la solution sulfurique est froide, ajouter la solution d'acide citrique. Bien mélanger, conserver en flacon plastique.

#### REACTIF SULFOMOLYBDIQUE CONCENTRE

Peser 25 g de molybdate d'ammonium dans un bécher de 400 cc. Ajouter 200 cc d'eau bidistillée, faire dissoudre. Préparer dans un deuxième bécher 300 cc d'eau bidistillée dans lesquels on ajoute lentement et en agitant constamment 280 cc d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir. Joindre les deux solutions dans un ballon jaugé de 1 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

#### ACIDE ASCORBIQUE

Dans un bécher de 400 cc, peser 10 g d'acide ascorbique. Faire dissoudre à l'eau bidistillée, passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter avec de l'eau bidistillée, bien agiter.

GAMME D'ETALONNAGE	EAUX
	$\text{PO}_4$ par colorimétrie au Technicon

#### GAMME ETABLIE A PARTIR

- de la solution étalon de phosphore à 1 mg/cc de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- d'acide chlorhydrique à 10 % (obtenu par dilution avec de l'eau bidistillée)
- d'eau bidistillée

#### SOLUTION A 100 %/cc DE $\text{P}_2\text{O}_5$

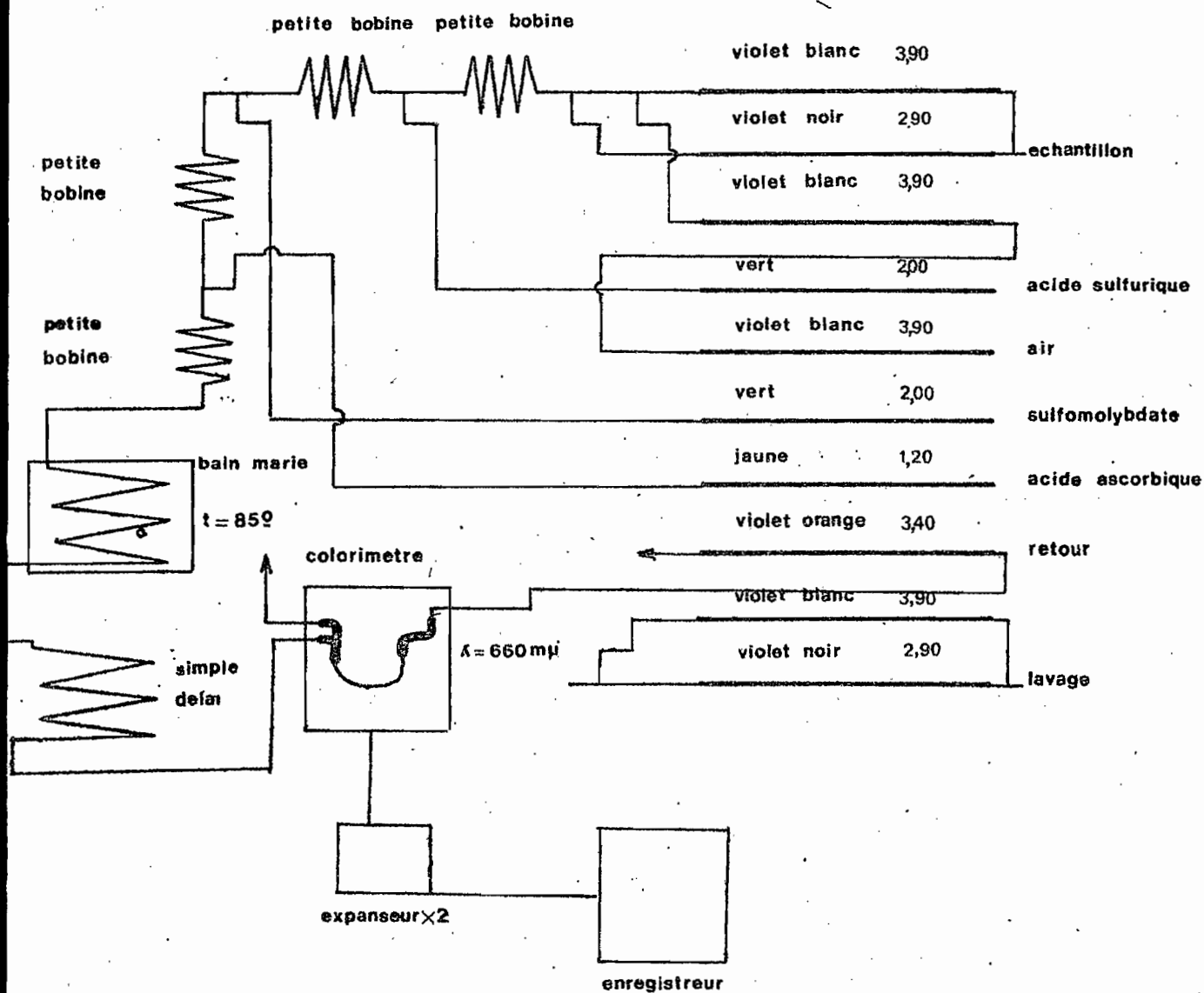
- prélever 20 cc de solution étalon à 1 mg/cc de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , passer en fiole jaugée de 200 cc, compléter avec de l'eau bidistillée, bien agiter.

Préparer 5 fioles jaugées de 500 cc et 2 de 1000 cc, y mesurer les volumes indiqués par le tableau ci-dessous en utilisant une éprouvette de 50 cc pour l'acide chlorhydrique et une burette graduée au 1/20e pour la solution de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Teneur $\text{PO}_4$ %/cc	Volume de la fiole jaugée	HCl 10 % (cc)	Solution $\text{P}_2\text{O}_5$ 100 %/cc
9,35	1000	100	69,85
5,35	500	50	20,00
2,70	500	50	10,10
1,35	500	50	5,05
0,65	500	50	2,45
0,15	500	50	0,55
0,00	1000	100	-

Compléter au trait  
de jauge avec de  
l'eau bidistillée





[illegible]

dosages effectués sur échantillons acidifiés à 2% HCl - si filtration nécessaire noter X dans la 2<sup>e</sup> colonne -

Azote

---

Cet élément peut exister

- sous forme minérale ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$ )
- sous forme organique

Nous dosons habituellement

- l'azote total par minéralisation de Kjeldahl après réduction dans  $\text{NO}_3^-$ .

L'azote ammoniacal ainsi obtenu peut être dosé

- par déplacement et acidimétrie
- par colorimétrie du bleu d'indophénol (réaction de Berthelot)

- l'azote nitreux est généralement dosé avec l'azote nitrique.

En effet, l'instabilité des nitrites rend leur dosage, après transport au laboratoire, très incertain.

On pourrait néanmoins envisager un transport rapide, en prenant de très grande précautions (température, éclaircissement etc...). Dans ce cas, la méthode décrite pour les nitrates est parfaitement applicable. Dans ce but, l'entrée de l'échantillon sur l'autoanalyseur a été prévue (sans réduction).

- l'azote nitrique : nous donnons pour les raisons ci-dessus sous cette appellation la somme  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ . La colorimétrie au réactif de Griess est facilement réalisable au technicon. Nous donnons également une méthode rapide et commode mais pas très sélective à la diphenylamine sulfonée.

- l'azote ammoniacal : est dosé par colorimétrie du bleu d'indophénol après défécation par une solution alcaline.

Nous donnons également une méthode simplifiée suffisamment précise pour les eaux naturelles et facilement réalisable tant en laboratoire que sur le terrain.

GENERALITES	EAUX
	Azote total Méthode de Kjeldahl

### PRINCIPE

Après réduction des nitrates par l'acide sulfo-phéniqué, une attaque à l'acide sulfurique est menée en présence d'alliage de Dewarda (50 % Al, 45 % Cu, 5 % Zn). L'azote présent est ainsi transformé en sulfate d'ammonium.

L'ammoniaque est ensuite déplacé par la soude, recueilli dans une solution d'acide borique et dosé par une solution d'acide sulfurique N/100.

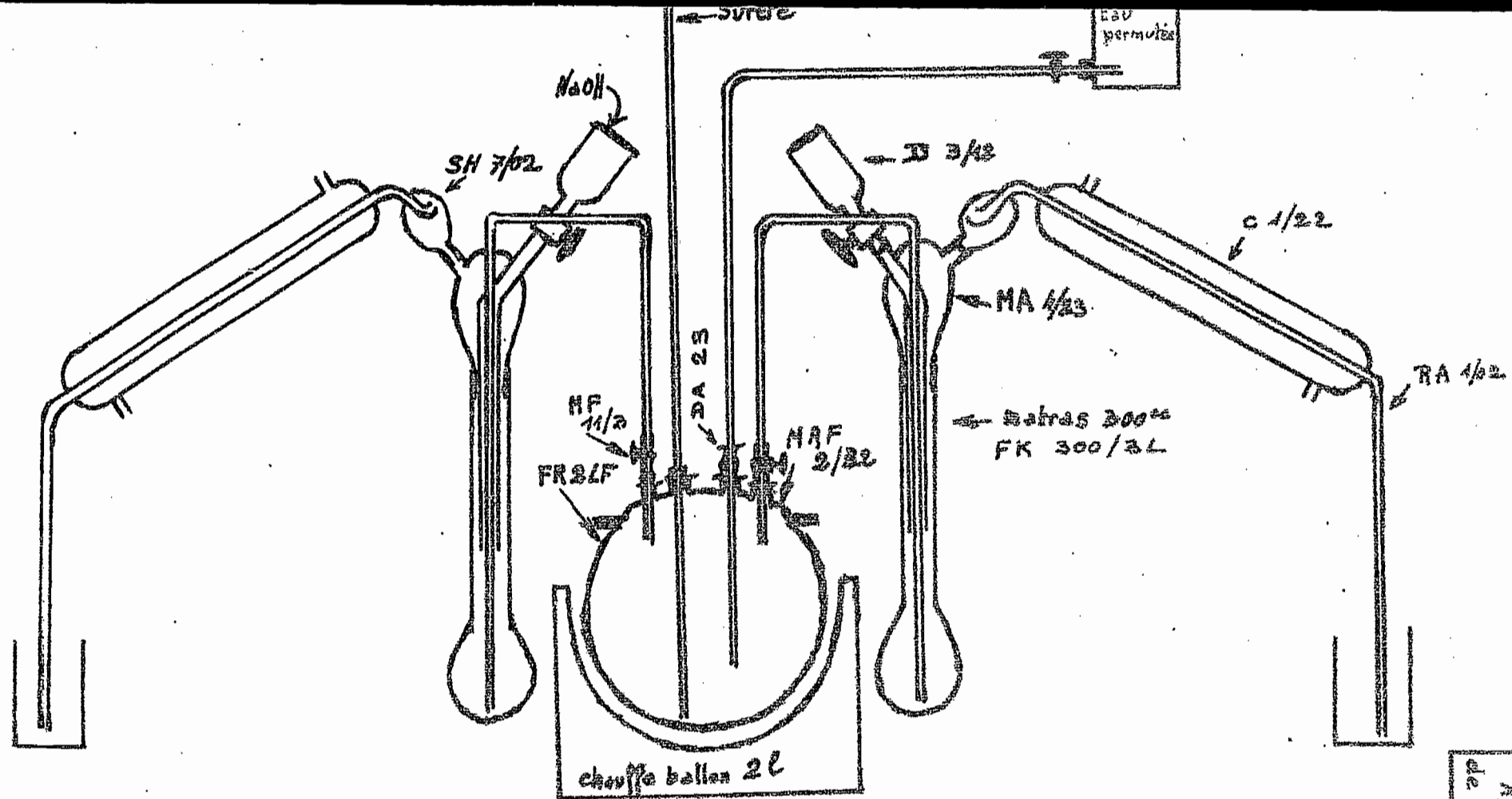
PRECISION : 0,2 mg/l

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 20 dosages par jour, à condition de disposer d'une rampe d'attaque suffisante (21 postes).

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

300 g acide phénique  
 13 l acide sulfurique  
 1,100 Kg alliage de Dewarda  
 6 Kg acide borique  
 60 Kg soude caustique en pastilles  
 0,5 g vert de Bromocresol  
 0,5 g rouge de méthyle  
 0,25 l alcool éthylique  
 70 matras de 300 cc Quickfit réf. F K 300/3 L  
 24 entonnoirs Ø 35 mm à tige courte  
 25 fioles cylindroconiques de 250 cc  
 10 barreaux aimantés de 25 mm x 4 mm  
 1 pipette de 10 cc  
 1 burette au 1/20 cc  
 1 appareil de distillation à 2 postes selon croquis page suivante.



montage réalisé avec matériel Quichfit

Appareil  
de déplacement

**EAUX**  
Azote  
(Kjeldahl)

PREPARATION des SOLUTIONS	E A U X
	Azote Total

#### Acide Sulfo-phénique

Peser 50 g. de phénol pur (acide phénique) dans un becher de 400cc; ajouter 200cc d'acide sulfurique concentré et faire dissoudre sans chauffer .

Conserver en flacon de verre jaune.

#### Acide sulfurique au 1/2 " Pour azote"

Dans un becher de 2 l. mesurer ( à l'éprouvette) 0,500l. d'eau bidistillée ; mesurer ensuite dans l'éprouvette 0,500 l. d'acide sulfurique concentré. Verser l'acide dans l'eau lentement et en agitant constamment; laisser refroidir; conserver en flacon de verre.

#### Acide borique à 4 %

Peser 40 g. d'acide borique, dissoudre à l'eau puis compléter le volume à 1 l.

#### Lessive de soude à 400 g./l.

Dans un becher de 2 l., peser 400 g. de soude caustique en pastilles (Natrium hydroxyde). Placer un gros agitateur de verre et verser 800 cc. d'eau en agitant constamment les pastilles. Laisser refroidir, compléter le volume à 1 l. Conserver en flacon de verre bouché en plastique.

#### Réactif de Tashiro

Peser dans un becher de 100 cc., 60 mg de vert de Bromocri-sol, dissoudre avec 60 cc. d'alcool éthylique ( Ethanol).

Dans un 2e becher, peser 40 mg. de rouge de méthyle, dissoudre avec 20 cc. d'alcool éthylique.

.../...

2

Réunir les 2 solutions dans un flacon compte-gouttes  
de 100 cc. en verre jaune.

Acide sulfurique N/100

Sulfate d'ammonium N/10

—| Voir à solutions titrées.  
—|

MODE OPERATOIRE	E A U X
	Azote Total

### I Reduction

Prelever 100 cc. d'eau (échantillon conservé en flacon de verre au frigo ), à l'aide d'une pipette jaugée de 100 cc.

Ajouter 5 billes de verre.

Ajouter 1 cc. d'acide sulfophénique ( mesuré à la burette); bien agiter; boucher d'un petit entonnoir et laisser reposer une nuit.

### II Minéralisation

Ajouter 1 g. d'alliage Dewarda ( pesé), puis 20 cc. d'acide sulfurique au 1/2 " Pour azote";

Chauffer lentement jusqu'à évaporation presque complète et apparition des fumées blanches.

Augmenter alors le chauffage.

Poursuivre la minéralisation: en chauffant suffisamment pour que la boule du matras soit pleine de fumées blanches.

Eviter d'avoir un dégagement de ces fumées blanches par le col du matras en réduisant le chauffage si nécessaire.

Continuer l'attaque jusqu'à ce que le résidu au fond du matras soit blanc. (disparition complète de toutes particules noires.)

Laisser refroidir.

Rincer l'entonnoir d'un jet de pissette et diluer à 50 cc environ avec de l'eau bidistillée.

### III Déplacement

Attendre que le générateur de vapeur d'eau soit en régime.



Placer alors le matras à l'emplacement prévu sur l'appareil à déplacement.

Placer sous le tube à dégagement une fiole cylindro-conique de 250 cc., contenant 25 cc. d'acide borique à 4 %, + 5 gouttes de réactif de Tashiro.

Placer sur la fiole plusieurs cales de bois de 1 cm. d'épaisseur que l'on retirera à mesure que le volume du distillat augmentera, de façon que l'allonge du réfrigérant ne plonge que de 1,5 cm. environ. (pour éviter des retours).

Introduire 60 cc. (mesurés avec une éprouvette) de lessive de soude à 400 g/l. dans le matras, puis faire passer la vapeur d'eau.

Quand le distillat a atteint un volume de 100 cc. env. ( ce qui demande 25min.) arrêter le passage de vapeur en tournant le robinet central à 3 voies. Retirer l'allonge de la fiole cylindro-conique, la rincer d'un jet de pissette et passer aussitôt à la titration.

NB. Durant l'opération de déplacement, on a mis en place un 2e matras sur le 2e poste de l'appareil. La soude a été introduite juste avant la fin de l'opération sur le 1e poste. La 2e opération commence dès que l'on tourne le robinet à 3 voies.

#### IV Titration:

Doser la solution borique avec de l'acide sulfurique N/100 jusqu'à virage du vert au rose.

- Avec chaque série faire automatiquement un essai à blanc
- Chaque fois où l'on change la solution d'acide sulfurique, faire un témoin en mettant dans un matras 5 cc. (mesurer exactement à la pipette) d'une solution de sulfate d'ammonium N/10. Diluer avec environ 90 cc. d'eau bidistillée et traiter comme un échantillon ordinaire.



GENERALITES	EAUX
	Azote par colorimétrie au Technicon

## PRINCIPE

Transformation de l'azote en ammoniacque et réaction colorimétrique du bleu d'indophénol.

## MINERALISATION

Après réduction des nitrates par le mélange acide sulfo-phéniqué-zinc, une minéralisation de Kjeldahl est effectuée. Parmi les divers catalyseurs essayés, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le mélange : sélénium - sulfate de cuivre - oxyde jaune de mercure, du sulfate de potassium est ajouté pour augmenter la température de la réaction.

## COLORIMETRIE

Nous appliquons la réaction de Berthelot telle qu'elle est décrite par B. Dabin (cahiers de l'ORSTOM - série Pédologie - 1965 - III - n° 4).

En milieu alcalin, et en présence d'hypochlorite, l'ammoniacque donne, par fixation d'un atome d'azote sur deux noyaux de phénol, une coloration bleue d'indophénol. La sensibilité de la réaction est augmentée par addition de nitroprussiate. On complexe par un mélange de tartrate et citrate les métaux qui précipiteraient au pH où elle a lieu.

PRECISION : 0,1 mg/l

## RENDEMENT

Il est limité essentiellement par les rampes de minéralisation. Un opérateur peut effectuer le traitement de 30 échantillons par jour, soit 150 par semaine. Cela représente ensuite 7 heures de travail sur le Technicon.

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS à cette cadence

- 250 billes de verre Ø 2 mm
- 750 g acide phénique
- 1,2 K zinc en poudre
- 9 l acide sulfurique
- 110 g sulfate de cuivre
- 1,100 Kg " de potassium
- 60 g sélénium en poudre
- 60 g oxyde jaune de mercure

1200 papiers filtres durcis  $\varnothing$  110 mm  
 1/5 dévidoir de "parafilm"  
 560 g soude caustique  
 650 g citrate de sodium  
 2,5 Kg tartrate de sodium  
 40 g nitroprussiate  
 0,150 l hypochlorite de sodium à 10° chlorométriques  
  
 150 entonnoirs de  $\varnothing$  35 mm, à tige courte  
 150 matras de 200 cc  
 1 burette graduée au 1/10 de 50 cc  
 1 doseur buret de 10 cc  
 80 fioles jaugées de 50 cc  
 250 tubes à essai de 18 x 180 mm  
 40 entonnoirs de  $\varnothing$  55 mm, à tige courte  
 250 godets 2 cc pour Technicon  
 4 tubes de pompe débit 3,90 cc/mn (violet - blanc)  
 3 " " 1,60 cc/mn (bleu)  
 2 " " 1,00 cc/mn (gris)  
 2 " " 0,80 cc/mn (rouge)  
 2 " " 0,60 cc/mn (blanc)  
 2 " " 0,23 cc/mn (orange - blanc)  
 1,5 rouleau de papier enregistreur linéaire pour Technicon.

PREPARATION DES SOLUTIONS	EAUX
	AZOTE TOTAL (colorimétrie au Technicon)

### ATTENTION

Pour l'attaque des échantillons et la préparation des réactifs, on utilise fréquemment de l'acide sulfurique. Vérifier au moment d'entamer une nouvelle bouteille que l'acide est parfaitement incolore. S'il était coloré en jaune ou brun, même très légèrement refuser le flacon et le signaler au Chef de Laboratoire.

### ACIDE SULFOPHENIQUE

Peser 50 g de phénol pur (acide phénique) dans un becher de 400 cc - ajouter 200 cc d'acide sulfurique concentré et faire dissoudre sans chauffer -

Conserver en flacon de verre jaune.

### ACIDE SULFURIQUE AU 1/2

Dans un becher de 2 l. mesurer (à l'éprouvette) 0,500 l. d'eau bidistillée - mesurer ensuite dans l'éprouvette 0,500 l. d'acide sulfurique concentré - Verser l'acide dans l'eau lentement et en agitant constamment.

Laisser refroidir - conserver en flacon de verre -

### CATALYSEUR "au mercure"

Peser dans un plateau émaillé de 30 x 40 cm ;

- Sulfate de cuivre 90 g
- Sulfate de potassium 900 g
- Selenium 45 g
- Oxyde jaune de mercure 45 g

Bien mélanger ces poudres avec une spatule. Puis passer le mélange par petites portions dans un mortier de porcelaine et le broyer jusqu'à ce qu'il passe entièrement à travers un tamis de 0,200 mm.

Lorsque cette opération est terminée, le catalyseur est placé dans un bocal de 1 l. et fixé sur un agitateur rotatif. Le laisser en agitation pendant 4 h.

Noter sur le bocal la date de préparation et effectuer, avec ce catalyseur, 3 essais à blanc que l'on joindra à la prochaine série d'azote.

N.B. Les plateau, mortier et tamis sont exclusivement réservés à cet usage. Ils sont soigneusement lavés et rangés après chaque opération

### SOLUTION COMPLEXANTE

- Dans un becher de 400 cc, peser 40 g de soude caustique en pastilles. Placer un agitateur de verre de gros diamètre dans le becher et ajouter 200 cc d'eau bidistillée en agitant sans arrêt jusqu'à ce que toute la soude soit dissoute. Laisser refroidir.

.../...

- Dans un becher de 600 cc, peser 100 g de citrate de sodium et 300 g de tartate de sodium. Dissoudre avec environ 500 cc d'eau bidistillée.

- Réunir les 2 solutions dans un ballon jaugé de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### PHENATE DE SODIUM

- Peser 60 g de soude caustique en pastilles dans un becher de 2 l. Ajouter 0,800 l. d'eau bidistillée en agitant constamment (pour éviter que les pastilles collent au fond du becher) jusqu'à dissolution complète.

- Peser 89 g de phénol (acide phénique) et les faire dissoudre dans 200 cc d'eau bidistillée.

- Réunir ces 2 solutions dans un flacon en plastique, conservé au réfrigérateur.

#### NITROPRUSSATE DE SODIUM

- Peser 40 g de nitroprussiate de sodium dans un becher de 400 cc

- Faire dissoudre à l'eau bidistillée, passer en ballon jaugé de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### HYPOCHLORITE DE SODIUM

- Mesurer 50 cc de solution d'hypochlorite à 10° chlorométrique. Les placer en ballon jaugé de 1 l. et compléter avec eau bidistillée. Conserver cette solution au réfrigérateur, en flacon de verre jaune.

#### ACIDE SULFURIQUE 12,5 %

- Mesurer 3,500 l d'eau bidistillée dans un becher de 5 l. placé dans un bain refroidisseur.

- Ajouter, lentement et en agitant sans arrêt, 500 cc d'acide sulfurique concentré.

- Laisser bien refroidir.

MODE OPERATOIRE	EAUX
	N TOTAL (colorimétrie au Technicon)

### 1 - REDUCTION

Dans un matras de 200 cc, prélever 50 cc d'eau à examiner (échantillon conservé en flacon de verre au frigo)

- Ajouter 5 billes de verre
- Ajouter 1 cc d'acide Sulfophéniqué (mesuré à la burette), puis 1 g de zinc en poudre (pesé au trébuchet mettler) -
- Bien agiter, boucher d'un petit entonnoir de  $\varnothing$  35 mm et laisser reposer jusqu'au lendemain

### 2 - MINERALISATION

- Ajouter 1 g de catalyseur "au mercure" (pesé au trébuchet mettler), puis 10 cc d'acide sulfurique au 1/2
- Bien agiter et placer les matras, toujours obturés par le petit entonnoir, sur les rampes d'attaque -
- Chauffer lentement jusqu'à évaporation presque complète et apparition des fumées blanches.
- Augmenter alors le chauffage.
- Poursuivre la minéralisation : en chauffant suffisamment pour que la boule du matras soit pleine de fumées blanches.
- Eviter d'avoir un dégagement de ces fumées blanches par le col du matras en réduisant le chauffage si nécessaire.
- Continuer l'attaque jusqu'à ce que le résidu au fond du matras soit blanc. (disparition complète de toutes particules noires.)
- Laisser refroidir.
- Rincer l'entonnoir et les parois du matras avec 15 cc d'eau bidistillée (mesuré à l'éprouvette)
- Laisser bien refroidir -
- Placer l'entonnoir ayant servi à obturer sur une fiole jaugée de 50 cc et transvaser la solution du matras dans la fiole - rincer avec quelques gouttes d'eau bidistillée -
- Laisser encore refroidir, puis compléter le volume à 50 cc avec de l'eau bidistillée - Bien agiter pour homogénéiser -

### 3 - FILTRATION

- Garnir le banc de filtration avec des tubes à essai de 18 x 180 mm (portant les n<sup>os</sup> laboratoire) et des entonnoirs de  $\varnothing$  55 mm portant des papiers durcis de  $\varnothing$  110 mm - le tout bien sec -
- Filtrer le contenu des fioles de 50 cc jusqu'à ce qu'il se soit écoulé environ 10 cc - jeter ce premier volume écoulé et continuer ensuite la filtration -
- Obturer les tubes à essai avec une feuille de parafilm et classer les tubes dans les portoirs -

Les solutions sont <sup>prêtes</sup> ~~fortes~~ pour la colorimétrie au Technicon - Pour cette dernière opération se référer aux indications portées en marge de la feuille d'Analyse -

GAMME d'ETALONNAGE	Eaux
	N TOTAL

### SOLUTION de FOND

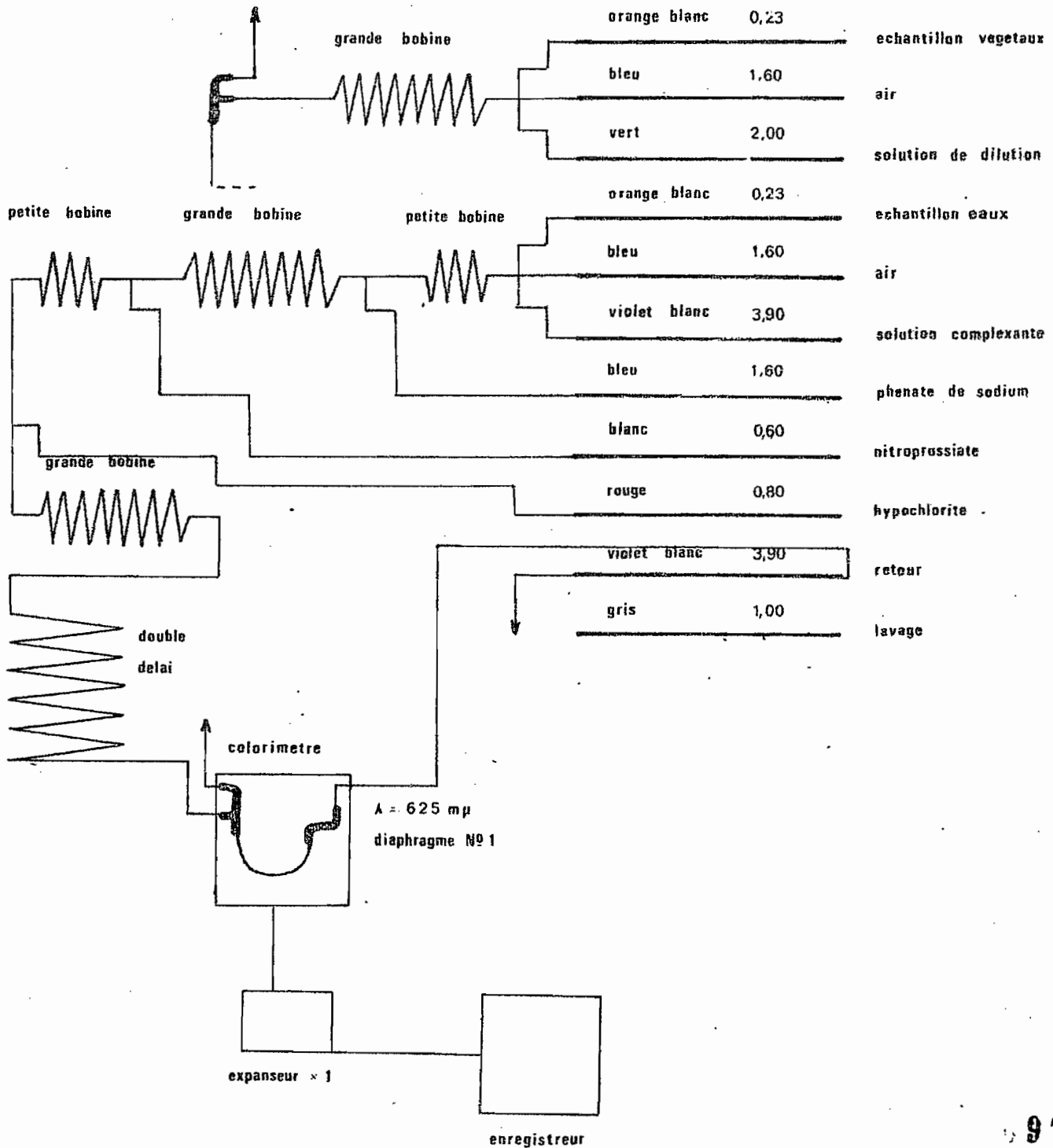
- Préparer 4 matras de 300 cc
- Peser dans chacun : 25 g de zinc en poudre  
25 g de catalyseur au mercure  
ajouter ensuite : 25 cc de réactif sulfo phénique  
125 cc d'acide sulfurique concentré
- Faire alors une attaque normale de Kjeldahl jusqu'à obtenir une solution très limpide et de couleur très claire. Laisser refroidir, diluer avec eau bidistillée, laisser refroidir à nouveau, puis passer en 2 fioles jaugées de 2 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Joindre le contenu des 2 fioles jaugées dans un flacon de 5 l. et bien agiter.

### GAMME d'ETALONNAGE

Préparer 2 fioles jaugées de 1 l. et de 500 cc.

Teneur	Fiole de	Solution Etalon N-1 mg/cc	Solution de fond	
0 % / cc	1 l.	0 cc	800 cc	Compléter
1	500 cc	0,5 cc	400 cc	le volume
5	500 cc	2,5 cc	400 cc	au trait
10	500 cc	5,0 cc	400 cc	de jauge
20	500 cc	10,0 cc	400 cc	avec eau
30	500 cc	15,0 cc	400 cc	bidistillée
40	500 cc	20,0 cc	400 cc	
50	1 l.	50,0 cc	800 cc	







!	GENERALITES	!	EAUX	!
!		!	N	!
!		!	nitrates et nitrites	!
!		!	par colorimétrie	!

## PRINCIPE

Nous utilisons la méthode décrite par Henriksen dans "The Analyst" de février 1965 (vol. 90 - N° 1067 - p 83-88).

Dans un premier temps la réduction des nitrates en nitrites est réalisée, à 70° et à pH  $\simeq$  9,5 (tampon phénate de soude), par du sulfate d'hydrazine auquel on a ajouté du sulfate de cuivre comme catalyseur. Ceci permet d'obtenir une réduction rapide et complète à 85 % environ (dans des eaux douces)..

La solution est ensuite reprise, l'excès d'hydrazine détruit par l'acétone et la coloration de Griess est réalisée par adjonctions successives d'acide sulfanilique et d' $\alpha$  naphtylamine, en présence d'acétate de sodium comme tampon.

La colorimétrie est effectuée à 535 m $\mu$ .

On pourrait ne doser que les nitrites en supprimant le premier temps (réduction) mais de grandes précautions doivent être prises pour la conservation des échantillons : stabilisation au chlorure mercurique et stockage à basse température (+ 4°).

## PRECISION

La précision est d'environ 0,5 mg/l pour les valeurs inférieures à 7 ou 8 mg par litre.

Au-delà, on opère une dilution préalable sur une première pompe proportionnante. L'échantillon et la gamme sont dilués 10 fois avant d'être introduits sur le manifold habituel. Ceci permet d'atteindre des teneurs de 80 mg/l avec une précision de 5 mg/l.

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

2 g sulfate d'hydrazine  
 1 g sulfate de cuivre  
 20 g phénol  
 40 g soude caustique  
 500 cc acétone  
 3 g acide sulfanilique  
 500 cc acide chlorhydrique  
 1 g  $\alpha$  naphtylamine  
 200 g acétate de sodium

tubes de pompe Technicon	"rouge"	3
	"violet-noir"	2
	"noir"	12
	"orange"	2
	"violet"	2
	"violet-orange"	4

godets 8 cc pour Technicon : 250  
1,5 rouleau de papier enregistreur Technicon.

PREPARATION DES SOLUTIONS	E A U X
	N Nitrique et Nitreux

### SULFATE D'HYDRAZINE

Peser 1 g de sulfate d'hydrazine dans un becher de 250 cc. Peser également 0,016 g de sulfate de cuivre ( $\text{So}^4\text{Cu}$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), faire dissoudre à l'eau bidistillée. Réunir les 2 solutions dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter au volume avec de l'eau bidistillée. Conserver en flacon de verre jaune.

### PHENOL

Peser 9,400 g de phénol dans un petit becher de 100 cc, dissoudre à l'eau bidistillée. Passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter au volume avec de l'eau bidistillée. Conserver en flacon de verre jaune, au réfrigérateur.

### SOUDE

Mesurer 48 cc de solution normale de soude dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter avec eau permutée. Conserver en flacon de verre ( bouché plastique).

### ACETONE

Mesurer 240 cc d'acétone dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter avec eau bidistillée. Conserver en flacon de verre.

### ACIDE SULFANILIQUE

Faire dissoudre 1,200 g d'acide sulfanilique dans 800 cc d'eau bidistillée. Ajouter ensuite 55,5  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique ( $D=1,18$ ). Passer le tout en fiole jaugée de 1 l. et compléter au volume avec de l'eau bidistillée. Filtrer sur papier bande bleue et conserver en flacon de verre jaune.

### $\alpha$ . NAPHTYLAMINE

Peser 0,500 g d' $\alpha$  naphtylamine dans un becher de 50 cc. Ajouter 2,4 cc d'acide chlorhydrique ( $D = 1,18$ ).

Bien humecter avec un agitateur, puis ajouter de l'eau bidistillée pour tout dissoudre et passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée et conserver en flacon de verre jaune.

#### ACETATE DE SODIUM

Peser 86 g d'acétate de sodium, les faire dissoudre à l'eau bidistillée. Passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### LAVAGE

Eau bidistillée.

#### SOLUTION DE RINCAGE

(Lavage du manifold, des diverses tubulures et de la cuve après une série de mesures) : 200 cc acide chlorhydrique + 400 cc eau bidistillée.

GAMMES ETALON	EAUX
	Azote nitrique

### GAMME FAIBLE

Préparer 6 fioles jaugées de 500 cc et 1 de 1000 cc. En utilisant une microburette graduée au 1/100, mesurer les quantités suivantes de solution étalon d'azote nitrique à 1 mg/cc de N.

TENEUR ( $\gamma$ /cc)	VOLUME FIO- LE JAUGEE (cc)	SOLUTION ETALON N nitrique 1 mg/cc (cc)
---------------------------	----------------------------------	---

10	1000	10	
8	500	4	
5	500	2,5	- Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.
3	500	1,5	
1,5	500	0,75	- Bien agiter.
1	500	0,50	- Conserver en flacon de verre bouché émeri.
0,3	500	0,15	

Le point zéro est constitué par de l'eau bidistillée.

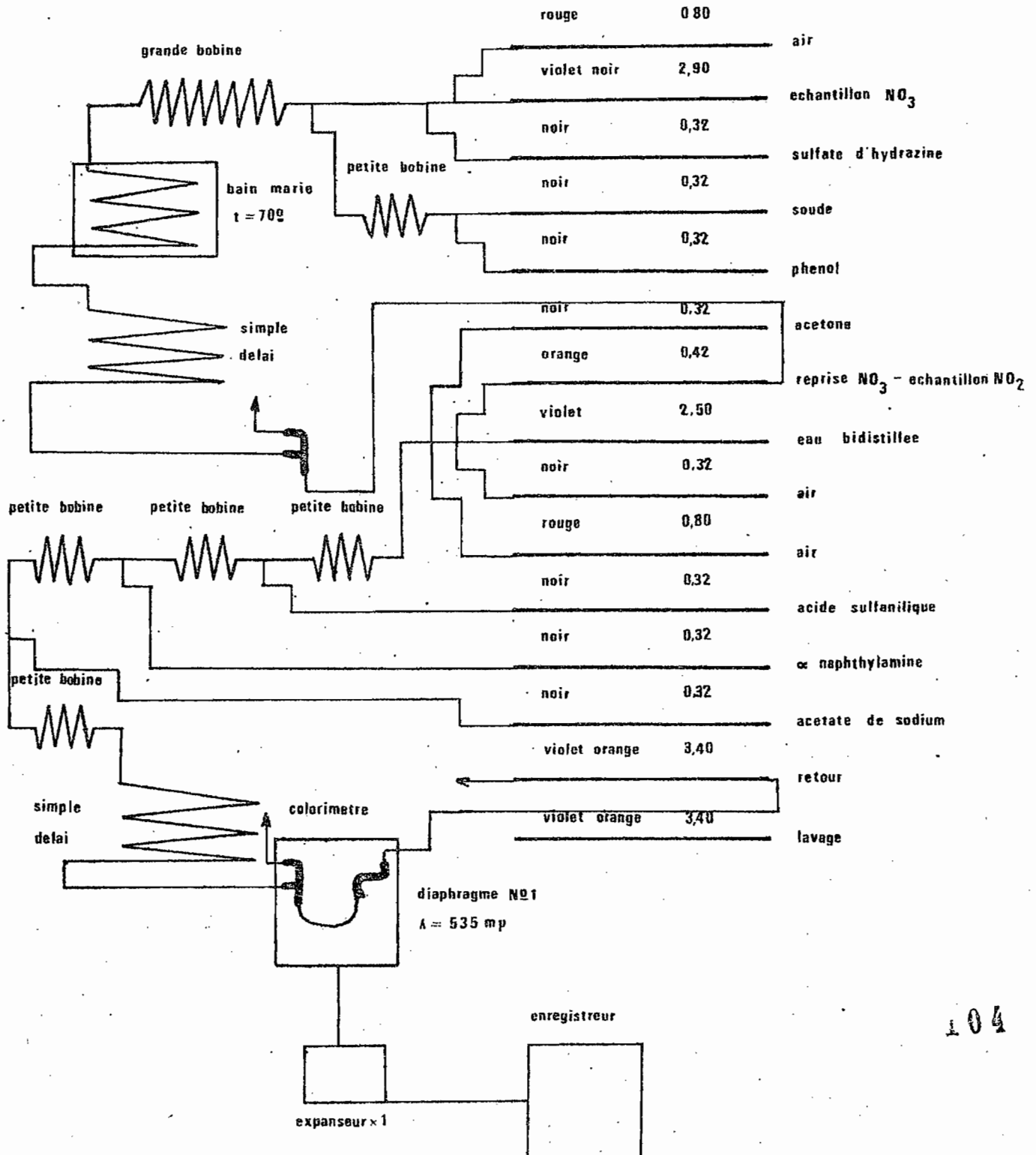
### GAMME FORTE

Préparer 4 fioles jaugées de 500 cc et 1 de 1000 cc. En utilisant une burette graduée au 1/20, mesurer les quantités suivantes de solution étalon d'azote nitrique à 1 mg/cc de N.

TENEUR ( $\gamma$ /cc)	VOLUME FIO- LE JAUGEE (cc)	SOLUTION ETALON N nitrique 1 mg/cc (cc)
---------------------------	----------------------------------	---

100	1000	100	
80	500	40	- Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.
50	500	25	
30	500	15	- Bien agiter.
15	500	7,5	- Conserver en flacon de verre, bouché émeri.
10 } 3 }	Ces solutions font partie de la "gamme faible" voir ci-dessus		

Le point zéro est constitué par de l'eau bidistillée



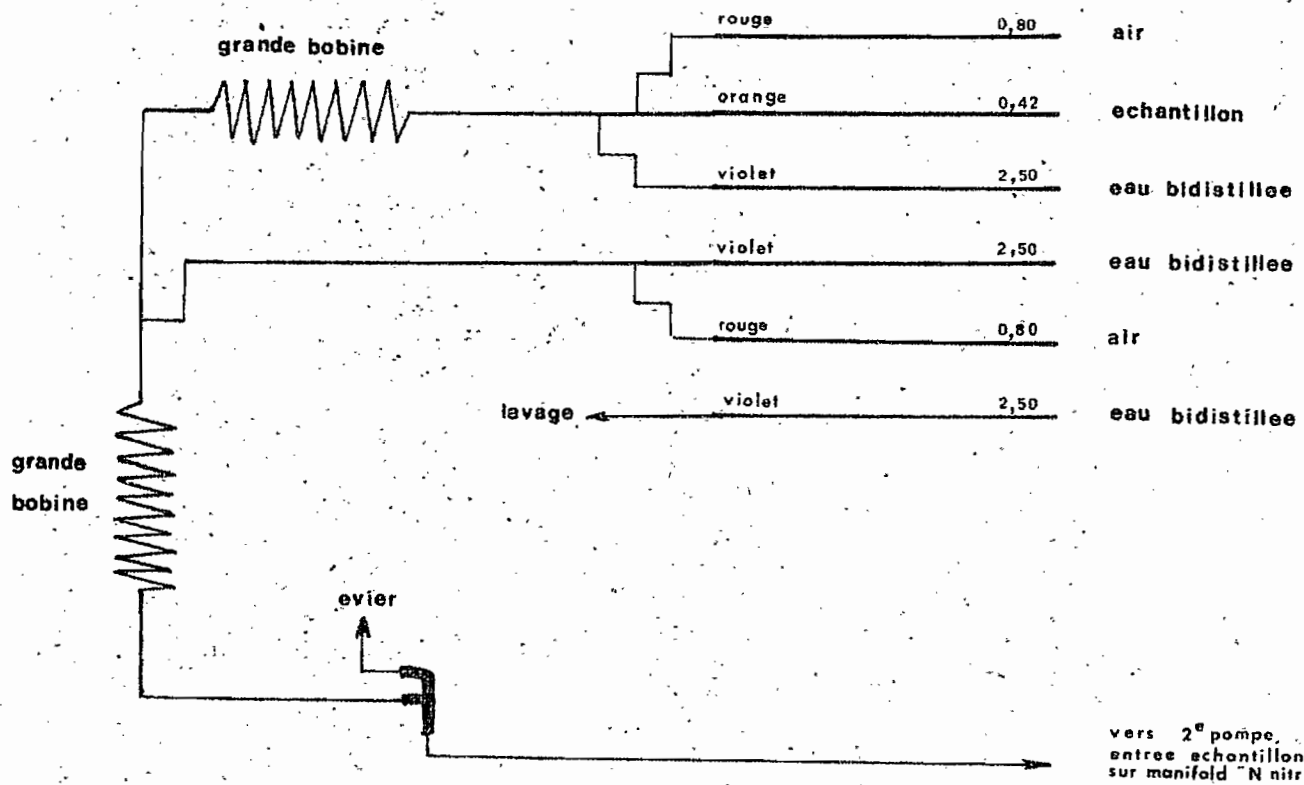


Montage de dilution  
sur Technicon

**EAUX**

**AZOTE NITRIQUE**

colorimétrie de Griess  
"gamme forte"





GENERALITES	E A U X
	NO <sup>3-</sup> Colorimétrie à la diphenylamine sulfonée

### PRINCIPE

La diphenylamine sulfonée est oxydée en Violet par les ions NO<sup>3-</sup>. Cette réaction n'est utilisable qu'en l'absence de certains autres oxydants qui donneraient la même coloration. Mais dans les eaux, elle est généralement utilisable.

PRECISION On peut doser de 1 à 4 ~~8~~ de NO<sup>3-</sup> dans 10cc d'eau  $\pm 0,1\%$

RENDEMENT Un manipulateur peut effectuer 50 dosages par jour.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE

Produits : 70 g Chlorure de Potassium RP  
13 kg Acide Sulfurique RP pour Toxicologie  
1 g Diphenylamine sulfonate de Sodium

Matériel : 120 Tubes pour colorimétrie avec bouchons polyéthylène  
1 Burette de 25 cc  
1 Burette de 100 cc  
6 Portoirs de 10 tubes  
1 Bain refroidisseur

METHODE D'ANALYSE	E A U X
	NO <sup>3</sup> --
	Colorimétrie à la diphenylamine Sulfonée

- Préparer 5 cc d'eau dans un tube à essai pour colorimètre.
- Préparer une gamme composée de 11 tubes.

0	-	5 cc	eau distillée		
0,2%	/cc	-	4,5 cc	eau distillée + 0,5 cc	Solution à 2 %/cc NO <sup>3</sup>
0,4%	/cc	-	4,0 cc	"	+ 1,0 cc "
0,6%	/cc	-	3,5 cc	"	+ 1,5 cc "
0,8%	/cc	-	3,0 cc	"	+ 2,0 cc "
1,0%	/cc	-	2,5 cc	"	+ 2,5 cc "
1,2%	/cc	-	2,0 cc	"	+ 3,0 cc "
1,4%	/cc	-	1,5 cc	"	+ 3,5 cc "
1,6%	/cc	-	1,0 cc	"	+ 4,0 cc "
1,8%	/cc	-	0,5 cc	"	+ 4,5 cc "
2,0%	/cc	-	0,0 cc	"	+ 5,0 cc "

- Ajouter dans chaque tube d'échantillon et dans chaque tube de la gamme, 1 cc de Solution de Chlorure de Potassium à 50 G/l puis 5 cc d'acide sulfurique concentré (ajouter avec précautions en agitant fréquemment.)
- Laisser refroidir
- Boucher et bien agiter
- Ajouter 2 gouttes de diphenylamine sulfonate de baryum
- Boucher bien agiter
- Attendre 5 minutes et effectuer la colorimétrie en utilisant le filtre 420 m<sup>μ</sup> et en réglant le 100 % de transmission avec le tube n°0 de la gamme.

GENERALITES	EAUX
	N ammoniacal colorimétrie au Technicon

## PRINCIPE

On sépare les éléments en suspension ou pseudo solution en les précipitant par une solution fortement alcaline qui libère les ions  $\text{NH}_3$  en empêchant leur adsorption par le précipité d'hydroxydes - c'est la défécation.

Après séparation nette de la phase solide, la solution claire est pipetée et passée sur l'autoanalyseur Technicon.

On effectue alors la réaction de Berthelot (phénate-hypochlorite) décrite au chapitre VI "Azote total" du présent volume.

En raison des très faibles teneurs mesurées, et pour éviter toutes souillures, des godets de Technicon sont réservés à cet usage et leur nettoyage est particulièrement soigné. De plus, l'air de segmentation est purifié par barbotage dans  $\text{SO}_4\text{H}_2 \simeq \text{N}$ .

## RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 100 opérations par jour.

PRECISION : 0,1 mg/l

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

80 g carbonate de sodium anhydre  
 300 g soude caustique  
 300 g phénol  
 5 g nitroprussiate de sodium  
 0,25 l hypochlorite de sodium

150 tubes à essai 18 x 180 mm  
 250 godets pour Technicon 2cc  
 1/3 rouleau "parafilm"  
 1/3 rouleau papier enregistreur Technicon

tubes de pompe Technicon	rouge	:	5
	blanc	:	3
	orange-blanc	:	2
	jaune	:	3
	bleu	:	3
	violet-blanc	:	4

F 584

PREPARATION DES SOLUTIONS	E A U X
	N Ammoniacal

### SOLUTION DEFECANTE

- Peser 50 g de carbonate de soude anhydre, les faire dissoudre dans 500 cc environ d'eau bidistillée, passer ensuite en fiole jaugée de 1 l.
- Ajouter dans la fiole jaugée 125 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 400g/l
- Compléter à 1 l avec eau bidistillée. Bien agiter.
- Conserver en flacon de verre.

### PHENATE DE SODIUM

- Peser 60 g de soude caustique en pastilles dans un becher de 2 l. Ajouter 0,800 l d'eau bidistillée en agitant constamment (pour éviter que les pastilles collent au fond du becher) jusqu'à dissolution complète.
- Peser 89 g de phénol (acide phénique) et les faire dissoudre dans 200 cc d'eau bidistillée.
- Réunir ces deux solutions dans un flacon en plastique, conservé au réfrigérateur.

### NITROPRUSSATE DE SODIUM

Peser 4 g de nitroprussiate de sodium dans un becher de 400 cc. Faire dissoudre à l'eau bidistillée, passer en ballon jaugé de 2l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

### HYPOCHLORITE DE SODIUM

Mesurer 50 cc de solution d'hypochlorite à 10° chlorométrique. Les placer en ballon jaugé de 1 l. et compléter avec eau bidistillée. Conserver cette solution au réfrigérateur, an flacon de verre jaugé

### SOLUTION ALCALINE DE LAVAGE

Mesurer 100 cc de solution défécante (V;ci-dessus) dans une fiole jaugée de 2 l. Compléter avec de l'eau bidistillée.

### SOLUTION POUR PURIFICATION DE L'AIR DE SEGMENTATION

Le barboteur fixé sur le manifold est à regarnir tous les 6 mois avec de l'acide sulfurique à 10%.

GAMME D'ETALONNAGE	EAUX
	N ammoniacal

On part de la solution étalon à 1 mg/cc de N (du sulfate d'ammonium). Utiliser uniquement de l'eau bidistillée.

#### SOLUTION A 100 % /cc N

Pipeter très exactement 10 cc de solution étalon, les passer en fiole jaugée de 100 cc et compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.

#### GAMME D'ETALONNAGE

Préparer 6 fioles jaugées de 500 cc et deux de 1000 cc. Les remplir aux 3/4 d'eau permutée, puis ajouter les solutions :

- 100 % /cc N, avec une burette graduée au 1/20e
- solution défécante, avec une éprouvette graduée de 25 cc.

TENEUR (%/cc)	VOLUME FIOLE JAUGÉE (cc)	SOLUTION 100 % /cc N (cc)	SOLUTION DEFECANTE (cc)
2,0	1000	20	50
1,6	500	8	25
1,3	500	6,5	25
1,0	500	5	25
0,6	500	3	25
0,3	500	1,5	25
0,1	500	0,5	25
0	1000	0	50

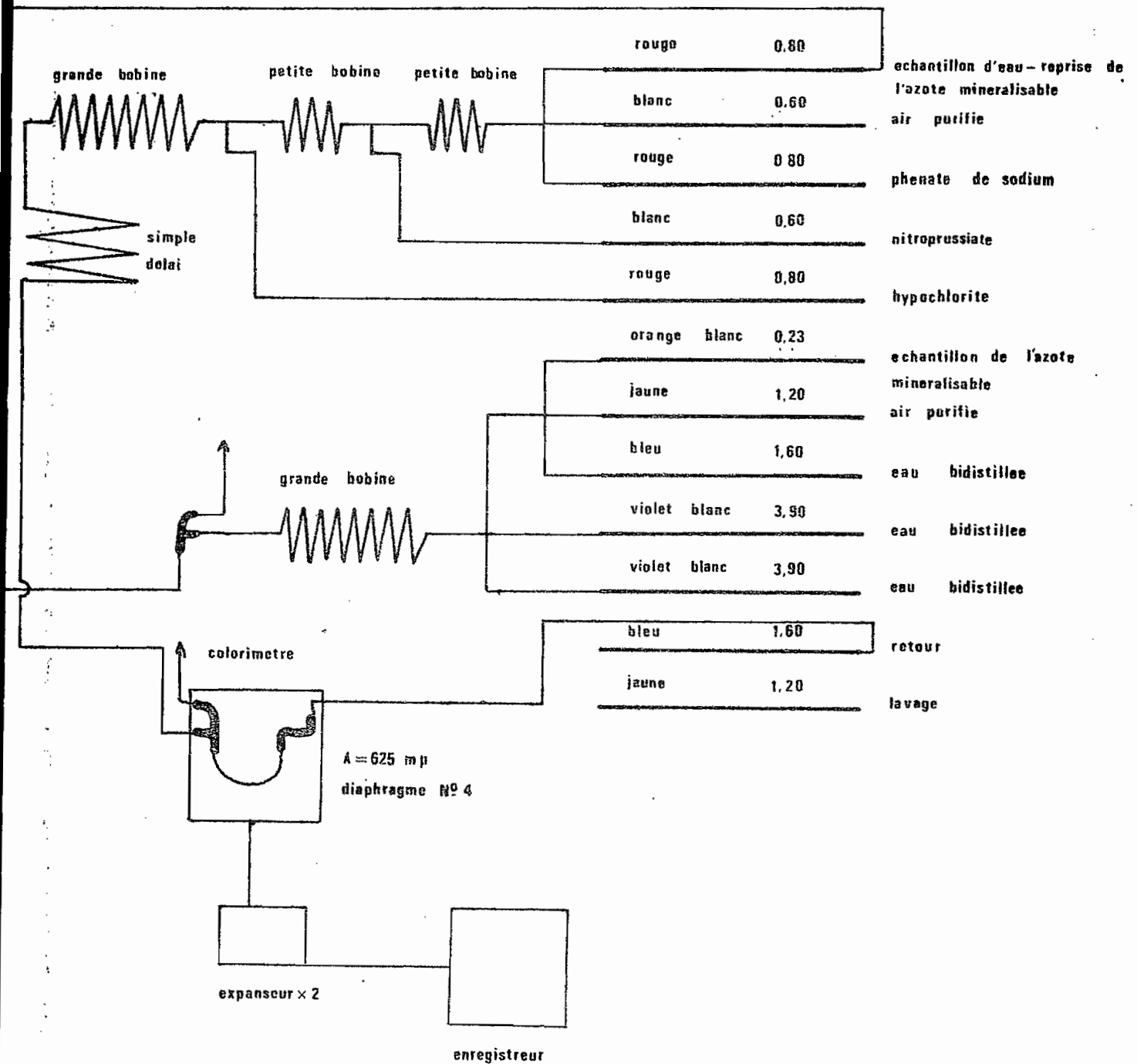
Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter puis transférer dans des flacons de verre (non bouchés émeri).



# Montage TECHNICON

## EAUX

$\text{NH}_3$   
colorimétrie du bleu d'indophenol



MODE OPERATOIRE	EAUX
	N ammoniacal

- Prélever 20 cc d'eau à examiner dans un tube à essai préalablement lavé à l'eau bidistillée
- Ajouter 1 cc de la solution défécante
- Boucher le tube
- Agiter
- Laisser reposer 1 heure
- Pipeter la solution claire et la passer dans les godets du Technicon
- Bien veiller au lavage des godets du Technicon et les rincer 2 fois avec la solution d'échantillon
- Si la teneur de l'échantillon s'averait trop élevée, ne pas diluer la solution traitée mais faire un nouveau prélèvement d'échantillon (10 cc, 5 cc, ou moins si nécessaire) compléter avec 20 cc d'eau bidistillée. Faire la défécation comme décrite ci-dessus et passer la nouvelle solution au Technicon.

[illegible]

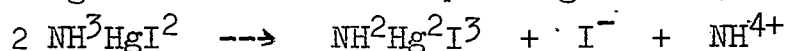
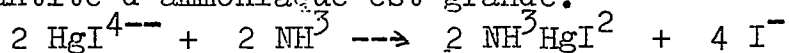
3. 10

!	GENERALITES	!	EAUX	!
!		!	N ammoniacal	!
!		!	Dosage colorimétrique	!
!		!	simplifié	!

Nous donnons ici une méthode simplifiée très facilement applicable, même sur le terrain.

#### PRINCIPE

Le réactif de Nessler en présence d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux donne un précipité ou une coloration rouge brun (formation d'iodure bimercuri/ammoniaque) d'autant plus intense que la quantité d'ammoniaque est grande.



#### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS

- 500 g carbonate de soude
- 500 g soude caustique
- 50 g chlorure d'ammonium
- 50 g iodure de potassium
- 50 g bichlorure de mercure
- 250 g potasse caustique
- 10 éprouvettes graduées de 500 cc
- 10 éprouvettes graduées de 100 cc
- 1 burette de 50 cc
- 1 burette de 25 cc au 1/20

MODE OPERATOIRE	EAUX
	N ammoniacal Dosage colorimétrique simplifié

## SOLUTIONS NECESSAIRES

### Réactif de Nessler

- Faire dissoudre 17,5 g d'iode de potassium dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.
- Ajouter une quantité de solution saturée de bichlorure de mercure telle qu'il se forme un léger précipité rouge persistant.
- Ajouter ensuite 80 g de potasse caustique. Compléter à 500 cm<sup>3</sup> et ajouter encore 2 cm<sup>3</sup> de la solution saturée de bichlorure de mercure.
- Laisser reposer, décantier et conserver à l'obscurité dans un flacon de verre jaune.

### Solution de carbonate de sodium à 25 %

### Solution de soude caustique à 30 %

### Solution étalon de chlorure d'ammonium

- Peser très exactement 0,297 g de chlorure d'ammonium pur, séché à l'étuve à 60°
- Dissoudre à l'eau bidistillée, faire volume à 1000 cc, 1 cc correspond à 0,1 mg de NH<sup>4</sup>.

## MODE OPERATOIRE

Il faut commencer par précipiter la chaux et les hydroxydes. Verser dans une éprouvette 300 cm<sup>3</sup> d'eau. Ajouter 2 cm<sup>3</sup> de la solution de carbonate de sodium et 1 cm<sup>3</sup> de la solution de soude.

Agiter. Laisser déposer. En général, le liquide, s'éclaircit assez pour que l'on puisse soutirer 100 cm<sup>3</sup>. Sinon filtrer 100 cm<sup>3</sup>.

Introduire ces 100 cm<sup>3</sup> d'eau dans une éprouvette à pied de 100 cm<sup>3</sup>. Ajouter 1 cm<sup>3</sup> de réactif de Nessler, s'il se produit une coloration jaune, il y a de l'ammoniaque et il faut ajouter encore 1 cm<sup>3</sup> de réactif.

Dans une deuxième éprouvette, verser 90 cm<sup>3</sup> d'eau distillée exempte d'ammoniaque, puis 0,5 cm<sup>3</sup> de la solution de carbonate de sodium et 0,3 cm<sup>3</sup> de la solution de soude.

Avec une burette, laisser couler la quantité de liqueur titrée de chlorure d'ammonium qui peut donner une teinte voisine de

celle que l'on vient d'observer dans l'eau essayée (un opérateur exercé apprécie assez facilement cette quantité).

Ajouter 1 ou 2 cm<sup>3</sup> de réactif de Nessler suivant la coloration à apprécier. Compléter au trait à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée. Agiter et après 3 minutes comparer la coloration des deux éprouvettes.

Si la teinte est la même, on en déduit aussitôt la quantité de NH<sub>4</sub> contenue dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau : c'est celle qui est contenue dans le volume de solution titrée versée dans l'éprouvette témoin.

Sinon, préparer une nouvelle éprouvette, car on ne peut pas faire un bon dosage en ajoutant peu à peu la solution titrée de NH<sub>4</sub>Cl au témoin additionné du réactif de Nessler parce que le liquide se trouble et il est difficile de comparer les colorations.

Remarque : Si la quantité de NH<sub>4</sub> dépasse 5 milligrammes par litre, le réactif de Nessler peut donner un précipité et le dosage devient incertain.



Cet élément est dosé par colorimétrie

- du complexe  $\alpha$  silico-molybdique par colorimétrie manuelle
- du bleu de molybdène provenant de la réduction du complexe silico-molybdique à froid, par l'acide 1-amino, 2-naphto, 4-sulfonique (A.N.S.) à l'autoanalyseur Technicon.

Nous avons tenté de différencier :

- La "silice dissoute" en solution
- La "silice totale" après traitement alcalin ( $\text{CO}_2\text{HNa}$ ) qui devrait passer "en solution" la silice sous forme de "pseudo solution". En fait, on aboutit généralement à une précipitation de corps adsorbants qui fixent une partie de la silice "dissoute" ou "solubilisée". Devant le peu de certitude de la méthode, nous avons préféré abandonner cette détermination.

GENERALITES	EAUX
	SiO <sup>2</sup> par Spectrophotométrie méthode manuelle

### PRINCIPE

Les ions silicates SiO<sup>3--</sup> donnent avec les molybdates alcalins un complexe silico-molybdate de couleur jaune Si ( Mo<sup>12O40</sup>)<sup>4-</sup>.

Deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  de ce complexe peuvent exister.

Nous avons choisi d'opérer avec la forme  $\alpha$  qui est plus stable mais dont la coloration est un peu moins sensible.

Le complexe est formé en milieu perchlorique et la forme  $\alpha$  est obtenue par chauffage jusqu'à ébullition.

La colorimétrie est effectuée à 377,5 m $\mu$  car notre spectrophotomètre ne nous permet pas de mesures dans l'ultra-violet.

PRECISION  $\pm 1,35 \%$  soit; pour une teneur moyenne de 20 mg/l  $\pm 0,27$

RENDEMENT Un opérateur peut effectuer 50 dosages par jour.

### PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES à cette CADENCE

<u>Produits</u>	4 kg acide perchlorique RP
	250 g Molybdate d'ammonium RP
	200 cc Solution titrée SiO <sup>2</sup> à 1 mg/cc
<u>Matériel</u>	55 Bechers de 100 cc
	55 Ballons jaugés de 100 cc
	55 Bouchons "Rhodorsil" $\emptyset$ inf. 12 mm
	3 Cuves L = 1cm pour spectrophotomètre Jean et Constant
	1 Jaugeur Héron de 12 cc
	1 Pipette "Précision" 2 traits de 50 cc

### PREPARATION DES SOLUTIONS

Molybdate d'Ammonium : Peser 17 g. de Molybdate d'Ammonium RP et faire dissoudre à l'eau permutée tiède. Passer en ballon jaugé de 1 l. et compléter le volume à froid avec de l'eau permutée.

Mélange Molybdate + Acide Perchlorique - à ne pas conserver plus de 3 jours.

Dans un flacon de 1 l,5 verser : 1 l. de Molybdate d'Ammonium

200 cc d'acide perchlorique RP.



METHODE D'ANALYSE	EAUX
	SiO <sup>2</sup>
	Solorimétrie de l'α silico-
	molybdate

### PREPARATION DE LA GAMME

- Mesurer dans 5 bechers de 100 cc, les quantités suivantes :  
de solution étalon de SiO<sup>2</sup> à 1mg/cc, à l'aide d'une microburette de 2cc  
d'eau permutée, avec une éprouvette graduée de 50 cc.

N °	Solution étalon de SiO <sup>2</sup> à 1 mg/cc	Eau permutée	
0	0	50 cc	
1	0,5	49,5	
2	1,0	49,0	
3	1,5	48,5	bien agiter
4	2,0	48,0	

### DEVELOPPEMENT DE LA COLORATION

- Prélever avec une pipette, 50 cc d'eau à examiner, les placer dans des bechers de 100 cc.
- Ajouter dans chaque becher d'échantillons et de la gamme, 12 cc de mélange Molybdate-Acide perchlorique, mesurés avec un jaugeur Héron ou à défaut à l'aide d'une burette.
- Bien agiter, chauffer sur plaque jusqu'à ébullition.
- Aussitôt que l'ébullition est atteinte, descendre les bechers de la plaque et laisser refroidir.
- Passer en ballons jaugés de 100cc, compléter le volume à froid avec de l'eau permutée et effectuer aussitôt la colorimétrie.

#### Colorimétrie

Mettre le spectrophotomètre en "chauffage" dès que le mélange molybdate - acide a été ajouté.

Régler = la longueur d'onde sur 377,5 m<sup>μ</sup>

la sensibilité sur 1

Utiliser des cuves de 1 cm

Cellule A

Tirer le bouton de gauche, marqué  $\angle$  4 000 °A°

### REGLAGE du 0

- Placer l'aiguille du grand cadran sur 0

- Placer dans le porte cuves les solutions 0 et n°4 de l'étalon.
- Mettre la Cuve 0 sur le trajet du rayon lumineux
- Régler le milliamperemètre sur 0 grâce aux boutons de réglages électrique. (volet tiré) et optique (volet ouvert).

#### ETALONNAGE DU SPECTROPHOTOMETRE

- Présenter alors la Cuve contenant la solution n° 4 de la gamme
- Ouvrir le volet
- Tourner le bouton du "coin optique" jusqu'à régler le milliamperemètre sur 0.

A ce moment, bloquer le bouton de commande du "coin optique" puis visser, ou dévisser le bouton de réglage du grand cadran (derrrière l'appareil) jusqu'à placer l'aiguille sur 100.

#### CONTROLE - TARE

- Débloquer alors le bouton de commande du "coin optique", placer sur le trajet lumineux la Cuve 0, de la main gauche tourner, vers l'avant le bouton de la tare T .
- Manoeuvrer le bouton du coin optique pour équilibrer le millivoltmètre sur la position 0. Noter le chiffre du grand cadran. On doit obtenir une valeur comprise entre 71 et 74. Si le contrôle donnait un chiffre différent refaire le tarage.
- L'appareil est alors prêt pour les mesures.
- On laisse en place la Cuve de la Solution 0 ce qui permettra, toutes les 5 mesures, de vérifier la stabilité du 0.
- Passer d'abord les solutions N° 1, 2 et 3 de la gamme.

#### MESURES

- Placer l'échantillon dans la Cuve, essuyer bien soigneusement les faces transparentes, et placer la Cuve sur le trajet du rayon lumineux Ouvrir le volet; manoeuvrer le bouton de commande du coin optique de façon à amener l'aiguille du milliamperemètre sur 0. Effectuer la lecture.
- Transcrire tous les résultats sur la feuille de travail.

Attention Après avoir terminé les mesures, ne pas oublier de pousser le bouton de gauche marqué  $\angle$  4 000 °A°.

VERIFICATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE

- Porter les mesures de la gamme d'étalonnage sur une feuille de papier millimétré

horizontalement : les graduations du spectrophotomètre

verticalement : les teneurs en mg de SiO<sub>2</sub> dans 100 cc :

0 = 0,0 mg

1 = 0,5 mg

2 = 1,0 mg

3 = 1,5 mg

4 = 2,0 mg

- Tracer une ligne réunissant les points. On doit obtenir sensiblement une droite, si ce n'est pas le cas, prévenir le Chef de Laboratoire.

CALCULS DES ANALYSES : Formule générale

$$\frac{\text{SiO}_2, \text{ en mg dans Etalon n}^\circ 4 \times N \text{ divisions pour éch}^{\text{on}} \times 1000}{N \text{ divisions pour étalon n}^\circ 4 \times \text{Vol. P.E. en cc}} = \text{SiO}_2 \text{ g/m}^3$$

Dans les conditions habituelles

étalon = 2 mg

N divisions pour étalon 100

P.E. : 50 cc

$$0,4 \times N \text{ divisions pour échantillon} = \text{SiO}_2 \text{ g/m}^3$$

!	GENERALITES	!	EAUX	!
!		!		!
!		!	SiO <sup>2</sup>	!
		!	colorimétrie du	!
		!	bleu de molybdène	!
		!	au Technicon	!

### PRINCIPE

Le complexe silico-molybdique formé par SiO<sup>3--</sup> est réduit par l'acide 1-amino, 2-naphtol, 4-sulfonique (A.N.S.) en présence d'acide sulfureux. Le bleu de molybdène réduit est soumis à une colorimétrie à 660 m $\mu$ .

La solution étalon est conservée à l'état de complexe fluorure. En début de dosage, on détruit ce complexe par adjonction d'acide borique (qui a en outre l'avantage de complexer le Fe<sup>+++</sup> dont la coloration pourrait être gênante).

Une addition d'acide oxalique permet de négliger l'interférence due au phosphore.

PRECISION : 0,5 mg/l

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS

#### Produits

65 g molybdate d'ammonium  
50 g acide oxalique  
10 cm<sup>3</sup> acide sulfurique  
50 g acide borique  
0,2 g acide 1-amino, 2-naphtol, 4-sulfonique  
12 g bisulfite de sodium  
0,4 g sulfite de sodium anhydre  
1,5 rouleau de papier enregistreur

En plus pour la silice totale :

600 g bicarbonate de sodium  
11 papiers filtre, courant, sans cendres, Ø 125 mm

#### Matériel

tubes de pompe Technicon :

3 tubes débit 0,60 cc/mn (blanc)  
3 " " 0,32 cc/mn (noir)  
2 " " 1,20 cc/mn (jaune)  
3 " " 0,80 cc/mn (rouge)  
2 " " 0,42 cc/mn (orange)  
2 " " 2,00 cc/mn (vert)

300 godets de 2 cc pour préleveur

En plus pour la silice totale :

2 pipettes de 50 cc  
45 béchers polyéthylène de 100 cc  
1 burette graduée de 50 cc  
45 ballons jaugés de 50 cc  
50 entonnoirs polyéthylène de Ø 70 mm.

PREPARATION DES SOLUTIONS	EAUX
	SiO <sup>2</sup> par colorimétrie au Technicon

### ATTENTION

Pour toutes ces préparations, utiliser uniquement de l'eau permutée stockée en récipients de polyéthylène. Utiliser le plus possible des récipients de ce même matériau (bêchers, entonnoirs, etc ...).

### MOLYBDATE D'AMMONIUM

Dans un bêcher en polyéthylène de 1 l, peser 40 g de molybdate d'ammonium. Ajouter 400 cc environ d'eau permutée. Quand la dissolution est terminée, passer en fiole jaugée de 2 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée, bien agiter. Transférer aussitôt en flacon de plastique.

### ACIDE OXALIQUE A 5 %

Peser 100 g d'acide oxalique, les placer dans un bêcher de 2 l en plastique. Ajouter 1,500 l environ d'eau permutée. Quand la dissolution est terminée, passer en fiole jaugée de 2 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Transférer aussitôt en flacon de polyéthylène.

### ACIDE SULFURIQUE 0,2 N

Dans un bêcher en polyéthylène de 5 l, mesurer, à l'éprouvette 3,980 l d'eau permutée. En agitant constamment, verser dans cette eau, 22 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (mesurés avec une éprouvette de 25 cc). Bien agiter, puis transférer en flacon de plastique.

### ACIDE BORIQUE A 2 %

Peser 20 g d'acide borique dans un bêcher de 1 l en plastique. Ajouter environ 800 cc d'eau permutée. Quand la dissolution est terminée, passer en fiole jaugée d'un litre. Compléter le volume avec de l'eau permutée. Bien agiter. Transférer en flacon de plastique.

### ACIDE 1-AMINO, 2-NAPHTOL, 4-SULFONIQUE Solution concentrée

Peser 1 g d'A.N.S. dans un bêcher de 50 cc en plastique. Dans un bêcher de 1 l en plastique, peser 60 g de bisulfite de sodium et 2 g de sulfite de sodium anhydre (attention, à

reboucher très soigneusement ces deux flacons). Ajouter ensuite environ 400 cc d'eau permutée et faire dissoudre sans chauffer.

Quand la dissolution des sulfites est terminée, ajouter l'A.N.S. contenu dans le petit bécher, faire dissoudre, toujours sans chauffer.

Passer alors la solution dans une fiole jaugée de 500 cc. Compléter le volume avec de l'eau permutée. Bien agiter. Passer en flacon de plastique.

#### SOLUTION DILUÉE (utilisée pour les dosages)

Prélever 100 cc de solution concentrée (avec une fiole jaugée), passer en fiole jaugée de 1 l, rincer la fiole de 100 cc avec de l'eau permutée. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée, bien agiter. Transférer aussitôt en flacon plastique.

#### SOLUTION DE BICARBONATE DE SODIUM (Silice totale)

Peser 100 g de bicarbonate de sodium, dissoudre à l'eau permutée. Passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Transvaser aussitôt en flacon de polyéthylène.

#### SOLUTION DE LAVAGE "BICARBONATÉE" (Silice totale)

Mesurer 40 cc de solution de bicarbonate de sodium, passer en fiole jaugée d'un litre, compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée, bien agiter, conserver en flacon de polyéthylène.

GAMMES D'ETALONNAGE	EAUX
	SiO <sup>2</sup>
	- Dissoute
	- Totale

On part de la solution étalon de silice à 1 mg/cc SiO<sup>2</sup> (voir à "solutions étalons") et utilise, pour les dilutions, de l'eau permutée.

Attention : Laisser le moins de temps possible, la solution étalon en contact avec les récipients de verre.

#### SILICE DISSOUTE

- Préparer 8 fioles jaugées de 500 cc et 1 de 1000 cc
- Verser dans chacune, avec une éprouvette 400 cc d'eau permutée (800 cc dans celle de 1 l).
- Verser ensuite la solution étalon à l'aide d'une burette graduée au 1/20e. Après les mesures, jeter la solution restant dans la burette.

TENEUR (γ/cc)	VOLUME FIO- LE JAUGEE (cc)	SOLUTION ETALON 1 mg/cc SiO <sup>2</sup> (cc)	
35	1000	35	
30	500	15	
25	500	12,5	- Compléter au trait de
20	500	10	jauge avec de l'eau
15	500	7,5	permutée.
10	500	5	- Bien agiter.
5	500	2,5	- Transférer aussitôt
2	500	1	en flacons de plastique.
1	500	0,5	

Le zéro est constitué par de l'eau permutée.

### SILICE TOTALE

- Préparer 8 fioles jaugées de 500 et 2 de 1000 cc.
- Verser dans chacune des fioles de 500 cc, avec une éprouvette, 400 cc d'eau permutée et 800 cc dans les fioles de 1000 cc.
- Verser ensuite les volumes suivants de solution de bicarbonate de sodium à 100 g/l (avec une burette de 50 cc) et de solution étalon de  $\text{SiO}_2$  (avec une burette graduée au 1/20e).

TENEUR (g/cc)	VOLUME FIO- LE JAUGÉE (cc)	BICARBONATE DE SODIUM 100 g/l (cc)	SOLUTION ÉTALON $\text{SiO}_2$ 1 mg/cc (cc)
35	1000	40	35
30	500	20	15
25	500	20	12,5
20	500	20	10
15	500	20	7,5
10	500	20	5
5	500	20	2,5
2	500	20	1
1	500	20	0,5
0	1000	40	0

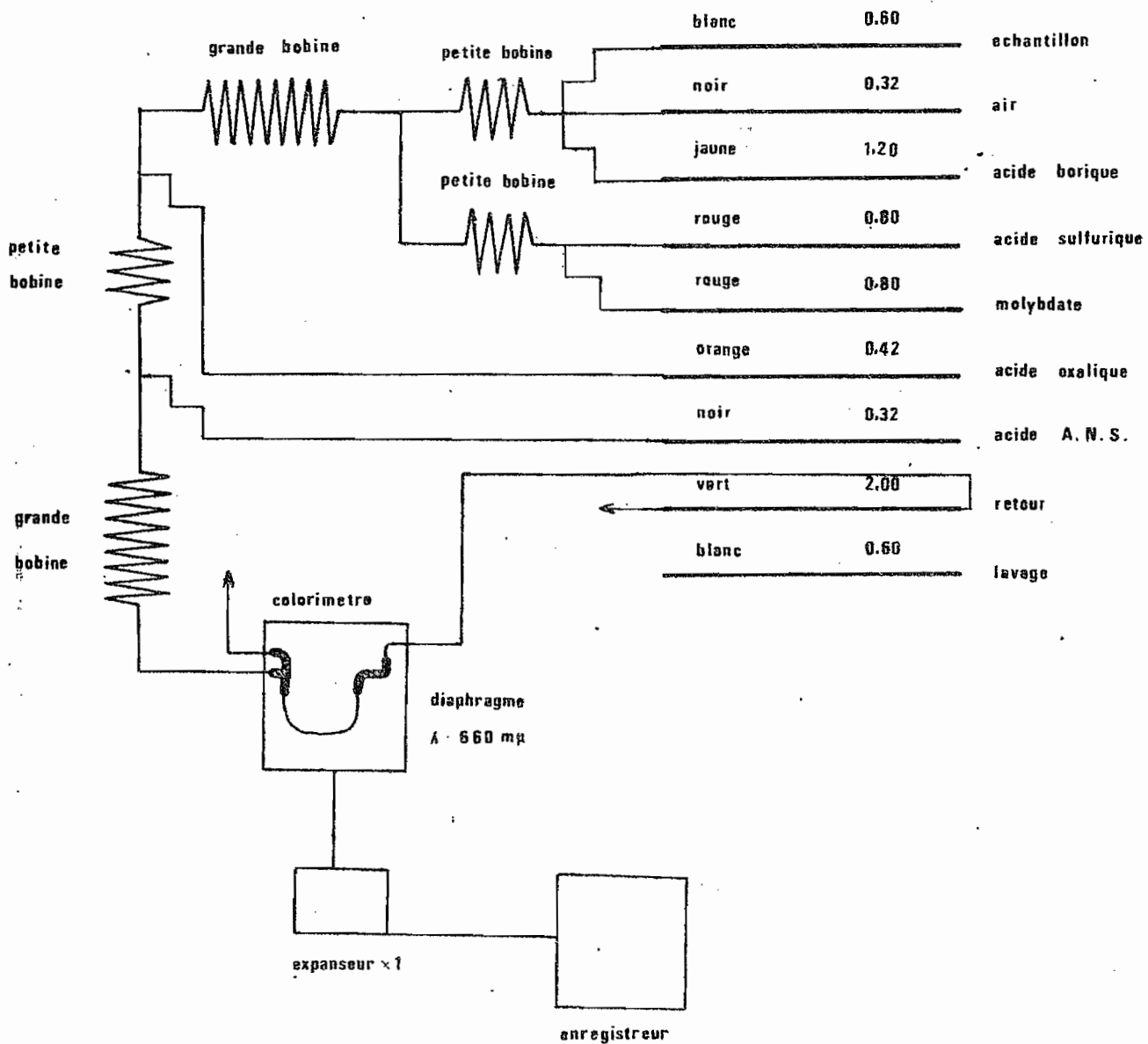
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée
- Bien agiter
- Transférer aussitôt en flacons de polyéthylène.



# Montage TECHNICON

## EAUX

SILICE dissoute  
totale  
colorimétrie du silico-molybdate



MODE OPERATOIRE	EAUX
	SiO <sup>2</sup> Totale

- Prélever très exactement, avec une pipette, 50 cc d'eau à analyser et les placer dans un bécher en polyéthylène, de 100 cc
- Ajouter, avec une burette, 2 cc de solution de bicarbonate de sodium à 100 g/l
- Placer dans un bain marie réglé à 60° et y maintenir 1 heure
- Au bout de ce temps, sortir les béchers du bain marie, laisser refroidir, transvaser en ballon jaugé de 50 cc, compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée, bien agiter
- Placer les béchers qui ont servi à l'attaque sous des entonnoirs de plastique de Ø 70 mm, garnis de papier sans cendres blancs de Ø 125 mm
- Filtrer environ 10 cc d'eau traitée, laisser écouler et jeter; filtrer ensuite les 40 cc restant - ne pas laver.
- Passer les échantillons au Technicon avec même montage et solutions que pour la silice "dissoute" mais remplacer l'eau permutée de lavage par la "solution de lavage bicarbonatée" et utiliser la gamme "SiO<sub>2</sub> totale".

[illegible]

Alcalino - terreux :

Ca - Mg - Na - K

---

- Ca et Mg sont généralement dosés :
  - soit par complexométrie
  - soit par photométrie de flamme  
(dans les teneurs où nous opérons la réponse se est linéaire)
  - soit par photométrie d'absorption atomique  
(mais dans ce cas il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage)
- Na et K sont toujours dosés par photométrie de flamme

GENERALITES	EAUX
	Ca <sup>++</sup> Mg <sup>++</sup>
	par Complexométrie

## PRINCIPE

Ca donne avec le sel disodique de l'acide éthylène. diamine tétracétique (EDTA) un Complexe stable à pH - 13.

Le réactif de Patton et Reeder /Acide hydroxy-2 (hydroxy-2 Sulfo-4 napytlazo-1) -1 naphtoïque-3 / , donne un virage très net du rose au bleu lors de la disparition d'ions Ca -

Fe, Al, Mn, Mg, sont complexés par la triéthanolamine -

En présence de quantités importantes de Mg celui-ci précipite à pH 13 et gêne le dosage (par adsorption du réactif coloré en particulier) il est nécessaire, dans le cas d'eaux fortement magnésiennes, de diluer la prise d'essai avant complexion à la triéthanolamine -

Une forte teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gêne également et dans ce cas il serait indispensable de séparer cet anion -

La somme Ca + Mg est dosée de la même façon à pH 10 en présence de noir ériochrome qui est rouge vineux en présence de Mg<sup>++</sup> et bleu en son absence -

Les ions gênants sont complexés par la triéthanolamine et le Cyanure de Potassium -

PRECISION -On utilise une solution d'EDTA N/50 2 gouttes

(précision maximum du dosage)---> 0,04 mg de Ca

0,024 mg de Mg

Pour les eaux douces ou l'on opère généralement sur une prise d'essai de 100 cc la précision maximum du dosage est

donc --> 0,4 g/m<sup>3</sup> pour Ca

0,24 g/m<sup>3</sup> pour Mg

Pour les eaux très saumâtres, une prise d'essai de 25 cc donne une précision de --> 1,6 g/m<sup>3</sup> pour Ca

0,96 g/m<sup>3</sup> pour Mg

RENDEMENT -Un opérateur peut effectuer 60 dosages par jour soit 30 Ca et 30 Mg -

PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DOSAGES de Ca et 1000 DOSAGES de Mg à CETTE CADENCE -

Produits :

175 g	Complexon (EDTA)
1 kg	Chlorure d'Ammonium RP
16 l.	Ammoniaque RP
16 l.	Triéthanolamine
2,5 kg	Sulfate ferreux technique
0,6 kg	Cyanure de Potassium RP
0,2 kg	Potasse caustique RP
0,23kg	Chlorure de Sodium
1,2 g	Noir ériochrome T
2 gr.	Réactif de Patton et Reeder

.../...

30 m Papier indicateur pH 9,5 à 13  
30 m Papier indicateur pH 6,5 à 10

Matériel :

100 Fioles cylindro-coniques de 250 cc  
10 Barreaux aimantés  
1 Burette automatique de 20  
3 Doseurs Héron de 2 x 5 cc  
1 " " de 2 x 10 cc  
1 Pipette de 100 cc  
1 " de 50 cc  
1 " de 25 cc

Préparation des solutions

: TRIETHANOLAMINE 50 % :

Mesurer 500 cc de Triéthanolamine dans un ballon jaugé de 1l.  
Compléter à 1l. avec eau déminéralisée -  
Mettre en flacon de verre jaune.

: KOH 3N :

- Peser 168 g de Potasse en pastilles, les mettre dans un becher de 2l. - Lui-même placé dans un bain réfrigérant -
- Mesurer 1l. d'eau déminéralisée dans une éprouvette
- Mettre des lunettes de protection
- Verser lentement l'eau dans le becher contenant la Potasse en agitant continuellement jusqu'à dissolution - (Attention aux projections).
- Laisser bien refroidir
- Mettre dans des flacons de polyéthylène de 250 cc.

: REACTIF de PATTON et REEDER :

- Peser dans un mortier de porcelaine 50 g de Chlorure de Sodium RP
- Peser ensuite 50 mg de réactif de Patton et Reeder
- Broyer pour bien homogénéiser
- Conserver en boîte de plastique

: COMPLEXON N/50 :

- Voir préparation et contrôle à "Solutions Titrées" -

.../... 134

# METHODE D'ANALYSES

- 1 - Mesurer très exactement 100 cc d'eau avec un ballon jaugé et les placer dans un erlen de 250, - rincer le ballon et joindre l'eau de rinçage aux 100 cc prélevés.
- 2 - Ajouter 5 cc de Triéthanolamine à 50 % -
- 3 - Ajouter goutte à goutte KOH 3N jusqu'à pH 13 (vérifier en faisant des touches au papier indicateur) -
- 4 - Ajouter un tout petit peu de réactif de Patton et Reeder - En présence de Ca la solution prend une teinte rose.
- 5 - Titrer par Complexon N/50 jusqu'à virage au bleu-vert.
- 6 - Noter sur la feuille d'analyse le volume de la prise d'essai et le nombre de cc de Complexon versé.

ATTENTION- Lorsqu'on ajoute KOH 3N, il peut se produire un précipité qui ne disparaît pas - dans ce cas arrêter ce dosage et prévenir le Chef de Laboratoire.

## CALCUL DES ANALYSES

A - Si la prise d'essai est de 100 cc

- Nombre de cc. de Complexon versé  $\times 4 = \text{Ca g/m}^3$

B - Si la prise d'essai n'est pas 100 cc

- Nombre de cc. de Complexon  $\frac{\text{versé} \times 0,4 \times 1000}{\text{Nb de cc de la P.E}} = \text{Ca g/m}^3$

Calcul de  $\text{eq/m}^3$

$\frac{\text{Nombre g/m}^3 \text{ de Ca}}{20} = \text{Nombre eq./m}^3 \text{ de Ca}$

## PREPARATION DES SOLUTIONS

### TAMPON MAGNESIUM : (pour Cyanure) :

- Fabriquer par 5 l.
  - Peser 125 g de Chlorure d'Ammonium
  - Mesurer 1,250 l. d'Ammoniaque concentrée
  - 1,250 l. de Triéthanolamine
  - 2,500 l. d'Eau déminéralisée
- Bien agiter -
- Passer dans des flacons de 1l.

### CYANURE DE POTASSIUM : Produit très dangereux à manipuler avec beaucoup de précautions - mettre gants et lunettes.

- Fabriquer par 1 l.
  - Peser 50 g de Cyanure de Potassium dans un becher de 1 l. -
  - Ajouter 800 cc d'eau - Faire dissoudre à froid en agitant -
  - Passer dans un ballon de 1 l. - Laver ce becher et faire volume à 1 l.
- Mettre en flacons polyéthylène de 100 cc
- Noter sur chaque flacon la date de préparation
- Garder ces flacons dans une armoire fermée à clé
- Donner aux opérateurs un seul flacon à la fois contre remise d'un flacon vide.

### NOIR ERIOCHROME T :

- Peser 50 mg de Noir Eriochrome T
- Placer dans un mortier de porcelaine avec 50 g de Chlorure de Sodium
- Broyer pour obtenir un bon mélange homogène
- Placer dans une boîte de plastique

### COMPLEXON N/50 :

Voir préparation et contrôle à "Solutions Titrées".

### METHODE D'ANALYSE :

#### DOSAGE DE LA SOMME Ca + Mg

- 1 - Mesurer très exactement 100 cc d'eau avec ballon jaugé et les placer dans un erlen de 250 cc - rincer le ballon et joindre l'eau de rinçage aux 100 cc prélevés.
- 2 - Ajouter goutte à goutte, du Tampon magnésium (pour Cyanure), jusqu'à obtenir pH 9 à 10 - (vérifier en faisant des touches au papier indicateur).



.../...

- 3 - Ajouter alors 10 cc de Tampon Mg (pour Cyanure) mesurés avec une éprouvette.
- 4 - Ajouter ensuite 5 cc de solution de Cyanure de Potassium à 5 % - Attention cette solution est très dangereuse , mesurer avec une éprouvette réservée à cela et prendre beaucoup de précautions - une très petite quantité peut tuer un homme.
- 5 - Ajouter un tout petit peu de Noir Eriochrome T (avec la mesure qui est dans la boîte) -
- 6 - Titrer avec une solution de Complexon N/50 - La solution passe du Bleu au Vert.
- 7 - Avant la fin du virage , quand la solution commence de changer de couleur, ajouter 5 cc d'ammoniaque concentrée. Les dernières gouttes de Complexon doivent être ajoutées très lentement.
- 8 - Après le dosage - verser la solution que l'on vient d'analyser dans une bonbonne de dénaturation", jamais dans l'évier, puis se laver les mains soigneusement.

### : CALCUL DES ANALYSES :

- 1 - Vérifier si la prise d'essai pour Ca et Mg est la même (100 cc en général) -  
Dans le cas où les deux prises d'essai ne sont pas du même nombre de cc - Demander des instructions au Chef de Laboratoire.

- 2 - Faire la soustraction :

Nombre de cc de Complexon versés pour Mg  
moins " " " " " " " " Ca

- 3 - Si la prise d'essai est 100 cm<sup>3</sup>

Résultat de la soustraction  $\times 2,4$  Mg g/m<sup>3</sup>

Si la prise d'essai est autre que 100 cm<sup>3</sup>

Résultat de la soustraction  $\times 0,24 \times 1000$   
Nbre cc de la P.E = Mg g/m<sup>3</sup>

- 4 - Calcul de éq/m<sup>3</sup>

$$\frac{\text{Nombre de g/m}^3}{12} = \text{Nombre de éq/m}^3$$

GENERALITES	EAUX
	Ca et Mg par photométrie de flamme

### PRINCIPE

Le calcium est dosé en flamme acétylène-air comprimé. L'interférence des métaux courants n'est pas à craindre. La réponse de l'appareil est linéaire pour les teneurs de 0 à 50 mg/l.

Le magnésium est dosé en flamme hydrogène-air comprimé. Dans la gamme des teneurs où nous opérons (0 à 50 mg/l) divers métaux interfèrent, en particulier Mn, Fe, Na, K; mais dans les eaux que nous analysons habituellement, seul le potassium est parfois en concentration suffisante pour gêner. Lorsque la teneur en K est supérieure à 10 mg/l (passage de la gamme K 1 à la gamme K 2), les eaux sont diluées pour le dosage de Mg.

Ceci nous a conduit à abandonner cette méthode, aussitôt que nous avons disposé d'un photomètre d'absorption atomique.

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer chaque jour 150 dosages de Ca et Mg.

### MATERIEL ET PRODUITS NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

Acétylène : 1 tube de 3 m<sup>3</sup>  
 Hydrogène : 1,3 tube de 10 m<sup>3</sup>  
 Tubes Caubère réf. 337 : 300

SOLUTIONS D'ETALONNAGE	EAUX
	Ca et Mg Photométrie de flamme

On part des solutions étalons :

Ca : 1 mg/cc en milieu HCl 1 %

Mg : 1 mg/cc en milieu HCl 1 %

Ces solutions sont effectuées avec de l'eau permutée

#### CALCIUM

Ca 1 : prélever très exactement, avec une pipette, 10 cc de solution étalon, les placer en fiole jaugée de 1000 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Transférer en flacon de polyéthylène.

Ca 2 : prélever très exactement, avec une pipette, 50 cc de solution étalon, les placer en fiole jaugée de 1000 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Transférer en flacon de polyéthylène.

#### MAGNESIUM

Mg 1 : prélever très exactement, avec une pipette, 10 cc de solution étalon, les placer en fiole jaugée de 1000 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Transférer en flacon de polyéthylène.

Mg 2 : prélever très exactement, avec une pipette, 50 cc de solution étalon, les placer en fiole jaugée de 1000 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Transférer en flacon de polyéthylène.

Eau X				Nom				Visa				le				
Ca <sup>++</sup> et Mg <sup>++</sup>				Commence le		Termine le		Verifié (visa)		Relève d'activité		<input type="checkbox"/>		Nombre d'échons		
N° Labo.	h° d'ordre	dilution		Etalon	Ca		Ca <sup>++</sup> mg/l	Ca <sup>++</sup> meq/l	dilution		Etalon	Mg		Mg <sup>++</sup> mg/l	Mg <sup>++</sup> meq/l	Regles Spectrophotometre
		P.E. (a)	Vol. (b)		Lectures AVEC (c)	SANS dilution (d)			P.E. (a)	Vol. (b)		Lectures AVEC (c)	SANS dilution (d)			
																<u>Ca<sup>++</sup></u> Acetylene pression bouteille = 1,3 " appareil = 160 mm Air Comprime pression appareil = 0,5 kg Sensibilite = 100 Renforcement Ca-1 = 5   Ca-2 = 3 Lectures Ca-1 (10 mg/l Ca) regler sur 100 echelle Na Ca-2 (50 mg/l Ca) regler sur 50 echelle Na
																<u>Mg<sup>++</sup></u> Hydrogene pression bouteille = 1,3 " appareil = 500 mm Air Comprime pression appareil = 0,5 kg Sensibilite = 100 Renforcement Mg-1 = 10   Mg-2 = 9 Lectures Mg-1 (10 mg/l Mg) regler sur 50 Na Mg-2 (50 mg/l Mg) regler sur 50 Na

GENERALITES	EAUX
	Ca et Mg par absorption atomique

### PRINCIPE

Les eaux à examiner sont additionnées de lanthane pour masquer les interférences des divers métaux pouvant exister.

Puis les échantillons sont passés en photométrie d'absorption atomique.

Bien observer la concentration et l'acidité de la solution de lanthane.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS

600 g acide chlorhydrique

300 g oxyde de lanthane

100 tubes Caubère réf. 337

2 tubes acétylène (3 m<sup>3</sup>)

8 tubes air comprimé (7 m<sup>3</sup>).

MODE OPERATOIRE	EAUX
	Ca et Mg par absorption atomique

### PREPARATION DE LA SOLUTION DE CHLORURE DE LANTHANE

à 100 g/l de  $\text{La}^{+++}$  en milieu  $\text{HCl}$  1 %

- Sécher à l'étuve à  $105^\circ$  de l'oxyde de lanthane (qualité optique)
- Peser 117,26 g d'oxyde de lanthane dans un bécher de 600 cc. Recouvrir d'un verre de montre.
- Dans une éprouvette de 250 cc, mesurer 223 cc d'acide chlorhydrique concentré à 32 % ( $D = 1,16$ ).
- A froid, introduire lentement environ 5 cc par l'orifice libre entre le bec du bécher et le verre de montre (se placer sous une hotte). La réaction est très violente. Quand elle est calmée, introduire une nouvelle portion d'acide, agiter et attendre à nouveau. Renouveler l'opération jusqu'à avoir consommé tout l'acide. La dissolution doit être complète.
- Laisser refroidir, passer en fiole jaugée de 1 l, compléter avec de l'eau permutée, bien agiter. Filtrer sur papier sans cendres.

### MODE OPERATOIRE

- Préparer une série de tubes Caubère (: réf. 337)
- Noter le n° de l'échantillon sur le tube et sur son couvercle
- Prélever 40 cc d'échantillon (avec une pipette) et les placer dans les tubes correspondants
- Avec une burette graduée de 50 cc, verser 2 cc de chlorure de lanthane dans chaque tube
- Boucher, bien agiter.

N.B. : Si une dilution était nécessaire, prélever une quantité inférieure d'échantillon (selon indications) et compléter à 40 cc avec de l'eau permutée.

Dans tous les cas, avec ou sans dilution, indiquer sur la feuille de travail tous les volumes mesurés.

- Passer les échantillons en absorption atomique en observant strictement les réglages indiqués sur la feuille de travail.

GAMME D'ETALONNAGE	EAUX
	Ca et Mg par absorption atomique

On part des solutions suivantes :

- solution étalon Ca 1 mg/cc en milieu HCl 1 %
- solution étalon Mg 1 mg/cc en milieu HCl 1 %
- solution Lanthane à 100 g/l en milieu HCl 1 %
- acide chlorhydrique dilué au 1/2.

Les deux premières solutions sont mesurées avec une burette graduée au 1/20<sup>e</sup> de cc.  
Les deux autres avec des burettes graduées au 1/10<sup>e</sup> de cc.  
Préparer 8 fioles jaugées de 500 cc et 3 fioles de 1000 cc.

	TENEUR (γ/cc) Ca et Mg	VOLUME FIO- LE JAUGEE (cc)	SOLUTION Ca 1mg/cc (cc)	SOLUTION Mg 1mg/cc (cc)	SOLUTION La 100g/l (cc)	HCl 1/2 (cc)
GAMME FORTE	50	1000	50	50	50	20
	40	500	20	20	25	10
	30	500	15	15	25	10
	20	500	10	10	25	10
	10	1000	10	10	50	20
GAMME FAIBLE	8	500	4	4	25	10
	5	500	2,5	2,5	25	10
	4	500	2	2	25	10
	2	500	1	1	25	10
	1	500	0,5	0,5	25	10
	0	1000	0	0	50	20

Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée

EAUX

Nom

Visa :

Le

**Ca & Mg**  
par Absorption Atomique

Commencé :

Terminé

Vérifié  
(Visa)Relevé  
d'activitéNombre  
d'Echantillons :

Le

Le

No  
Labo  
—

Ca

Mg

calculs

Tracé

Prélevement  
P.E.  
cc  
(1)

Eau  
dil.  
cc  
(2)

Soln  
La  
cc  
(3)

Vol.  
final  
(b)

Préleveur  
pl. gal.

Deviation  
‰  
(c)

P.E.  
cc  
(d)

Eau  
dil.  
cc  
(e)

Soln  
La  
cc  
(f)

Vol.  
final  
(g)

Préleveur  
pl. gal.

Deviation  
‰  
(h)

Ycc  
(i)

Cxb  
= g  
(j)

mg/l  
g/h  
(k)

mes  
‰  
(l)

fxe  
= i  
(m)

mg/l  
l/d  
(n)

mes  
‰  
(o)

mg/l  
l/k  
(p)

mes  
‰  
(q)

no

date

Reglages Spectro.

	Ca	Mg
Longueur d'onde	423	28
Fente	0,1	0,1
Lampe range	3	1
Expanseur bande	1	1
Pour les deux dosages	bouteille kg	appo
Air comprimé	2,5	1
Acétylène	1,5	

Gammas

Faible

Forte

Absorpt. Maxi	Ca	Mg	Absorpt. Maxi	Ca
habituelle	25	38	habituelle	40
obtenue	—	—	obtenue	—
0 ‰/cc	—	—	0 ‰/cc	—
1	—	—	10	—
2	—	—	20	—
4	—	—	30	—
5	—	—	40	—
8	—	—	50	—
10	—	—		—

Voir observations au verso





GENERALITES	EAUX
	Na et K par photométrie de flamme

Nous opérons dans une gamme de teneurs (0 à 30 mg/l pour le sodium et 0 à 50 mg/l pour le potassium) où la réponse du spectrophotomètre est linéaire.

La faible température de la flamme utilisée (butane-air comprimé) et la qualité des filtres de l'Eppendorf permettent d'éviter toute interférence tout en ne prenant aucune précaution particulière.

La crépine de plastique fixée à l'extrémité du tube de prélèvement permet d'éviter la filtration des échantillons, dans la majorité des cas.

#### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 150 mesures de Na et K, par jour.

#### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE

Butane . : 0,13 charge

Tubes Caubère réf. 337 : 350

SOLUTIONS D'ETALONNAGE	EAUX
	Na et K par photométrie de flamme

On part des solutions étalons

Na : 1 mg/cc (du NaCl)

K : 1 mg/cc (du KCl)

Les dilutions sont effectuées avec de l'eau permutée.

	TENEUR γ/cc	VOLUME FIOLE JAUGÉE	SOLUTION ETALON	
<u>SODIUM</u>			<u>Na 1mg/cc</u>	
<u>Na 1</u>	10	1000	10 cc	Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Conserver en flacon de plastique
<u>Na 2</u>	30	1000	30 cc	
<u>POTASSIUM</u>			<u>K 1mg/cc</u>	
<u>K 1</u>	10	1000	10 cc	
<u>K 2</u>	50	1000	50 cc	

Dans tous les cas, le zéro est constitué par de l'eau permutée.

[illegible]

### Fe

---

Nous rencontrons généralement cet élément à l'état de  $\text{Fe}^{+++}$ . Les eaux sont flocculées avec 1 % d'acide chlorhydrique pour les débarasser des matières en suspension ou en pseudo-solution; puis on effectue la colorimétrie de l'O-phénantroline ferreuse soit manuellement, soit à l'autoanalyseur.

Nous rencontrons parfois du fer à l'état ferreux, dans ce cas le dosage est le même mais on supprime la réduction (hydroquinone ou hydroxylamine).

Des précautions particulières doivent être prises pour éviter toute oxydation en cours de dosage.

GENERALITES	E A U X
	Fe - Colorimétrie à 1'0. phenantroline

### PRINCIPE

Le  $\text{Fe}^{++}$  donne avec l'Ortho-Phenantroline (1-(0.phenantroline) un complexe coloré très stable dans le temps et dans un intervalle très large du pH.

On peut ajouter un peu de Citrate pour éviter une précipitation gênante de Phosphates (si l'on avait affaire à des eaux très chargées en cet anion).

### PRECISION

Dans les conditions de la méthode  $\pm 1$  division du colorimètre correspond  $\pm 0,0125 \text{ g/m}^3$  de Fe.

On doit opérer de façon à se trouver entre 0,56 et 3,66  $\text{g/cc}$  de Fe teneurs entre lesquelles la loi de Beer est parfaitement suivie.

### RENDEMENT

On peut facilement effectuer une série de 50 dosages en une matinée.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE

Produits Acide chlorhydrique pur (lavage de la vaisselle) ..10l.  
Acétate de Sodium RP ..... 750 g  
Acide acétique RP..... 1 kg  
Hydroquinone ..... 40 g  
Orthophenantroline ..... 20 g

Materiel 100 tubes à essai " pour Colorimétrie" jaugés à 20 cc  
100 bouchons caoutchouc n° 14  
2 burettes de 50 cc  
1 burette de 25 cc  
1 pipette de 10 cc  
2 bechers de 100 cc  
6 supports de tubes ( de 10 tubes chacun).

PREPARATION DES SOLUTIONS	E A U X
	Fe - Colorimétrie à l'O.phenantroline

ATTENTION - Laver la vaisselle avant utilisation avec de l'acide chlorhydrique au 1/2, puis rincer à l'eau distillée et faire sécher à l'étuve.

- Solution d'Acétate de Sodium ~ 2 M

- Peser 272 g d'Acétate de Sodium RP dans un becher de 1 l.
- Dissoudre avec 500 cc d'eau environ.
- Ajouter lentement, et gouttes à gouttes à la fin, de l'acide acétique RP jusqu'à obtenir un pH de 3,5 ( il faut environ 300 cc d'acide acétique)
- Compléter le volume à 1 l. avec de l'eau distillée.

- Solution d'Hydroquinone

a) Solution acétique/acétate pour l'hydroquinone

- Peser 4,8 g d'acétate de Sodium; Dissoudre à l'eau distillée passer dans un ballon jaugé d'un litre, ajouter 4 cc d'acide acétique et compléter à 1 l. avec eau distillée.

b) Solution d'hydroquinone

- Se prépare au moment de l'emploi en mettant dans un petit becher de 100 cc environ 1 g d'hydroquinone et 50 cc de "solution acétique/acétate" - Bien agiter pour dissoudre;  
Il doit rester quelques cristaux non dissous au fond du becher.  
Cette solution ne se conserve pas plus d'une journée.

- Solution d'O. phenantroline à 1 %

- Peser 1 g d'orthophenantroline ; dissoudre dans 100 cc d'eau + 2 cc d'acide chlorhydrique.
- Conserver en flacon de verre jaune.

METHODE D'ANALYSE	E A U X
	Fe - Colorimétrie à 1'0. phenantroline

ATTENTION Laver la vaisselle avant utilisation avec de l'acide chlorhydrique au 1/2, puis bien rincer à l'eau distillée et sécher à l'étuve.

- Prélever 10 cc d'eau et les placer dans un tube jaugé de 20cc pour colorimétrie.
- Ajouter 2 cc d'Acétate de Sodium ~2 M ; bien agiter.
- Ajouter 2 cc de solution d'hydroquinone; bien agiter.
- Ajouter 1 cc de solution d'0.phenantroline à 1 % .
- Compléter le volume à 20 cc avec eau distillée; bien agiter.
- Laisser reposer 2 h. à l'obscurité.
- Faire lecture au colorimètre avec le filtre 490 m<sup>u</sup> .

Avec chaque série préparer de la même façon

- Un blanc à partir d'eau distillée
- Un étalon = pour cela prendre 10 cc de Solution étalon à 5 % /cc de Fe et opérer comme pour les échantillons.

CALCUL DES ANALYSES	E A U X
	Fe - Colorimétrie à 1'0.phenantroline

$$I - \text{Calculer } \dots = \frac{50}{20 \times \text{Lecture du Colorimètre pour l'étalon}} = T \text{ (3 décimales)}$$

$$II - \underline{8/} \text{ cc Fe}$$

$$T \times \text{Lecture colorimètre} = \underline{8/} \text{ cc Fe}$$

$$III - \text{Fe g/m}^3 = \frac{\underline{8/} \text{ cc Fe} \times \text{Vol. dilution en cc}}{\text{P.E. en cc}}$$

Dans les conditions habituelles

Prise d'essai = 10 cc

Dilution à Vol.= 20 cc

$$T \times 2 \times \text{lecture du Colorimètre} = \text{Fe g/m}^3$$

$$IV - \frac{\text{Fe g/m}^3}{18,7} = \text{Fe eq./m}^3$$

Pour ce dernier calcul Fe est supposé être entièrement à l'état de  $\text{Fe}^{+++}$ .



GENERALITES	EAUX
	Fe +++ colorimétrie au Technicon

### PRINCIPE

Les eaux sont flocculées par adjonction de 1 % d'acide chlorhydrique.

Après décantation, les échantillons sont placés sur le Technicon ou la colorimétrie est réalisée comme dans la méthode manuelle précédemment décrite, seul le réducteur est différent : chlorhydrate d'hydroxylamine au lieu d'hydroquinone.

### RENDEMENT

En une journée de Technicon (9 heures de marche) on peut traiter 200 échantillons.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

60 g	chlorhydrate d'hydroxylamine	
10 g	o-phénantroline	
30 g	citrate de sodium	
1,5 Kg	acétate de sodium	
2 l	acide chlorhydrique	
1,5	rouleau de papier enregistreur	
300	godets de Technicon grand modèle (8 cm <sup>3</sup> )	
300	tubes à essai 18 x 180 mm	
1	burette graduée au 1/20e	
2	pipettes de 20 cc	
10	tubes de pompe proportionnante	3,90 cc/mn (violet-blanc)
3	"	1,60 cc/mn (bleu)
2	"	2,00 cc/mn (vert)
2	"	1,00 cc/mn (gris)

PREPARATION DES SOLUTIONS	EAUX
	Fe <sup>++</sup> et Fe <sup>+++</sup> Colorimétrie de l'O-phé- nantroline au Technicon

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau permutée que l'on a fait bouillir durant 20 minutes pour chasser l'oxygène dissous, puis laissé refroidir en flacon bouché.

#### CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE

Peser 5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, faire dissoudre à l'eau permutée bouillie. Passer en fiole jaugée de 1000 cc. Compléter avec de l'eau bouillie. Bien agiter. Conserver en flacon de verre jaune.

#### O - PHENANTROLINE

Peser 2 g d'o-phénantroline. Dissoudre à l'eau bouillie. Passer en fiole jaugée de 1000 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bouillie.

#### CITRATE DE SODIUM A 3 %

Peser 60 g de citrate de sodium. Dissoudre à l'eau bouillie. Passer en fiole jaugée de 2 l et compléter le volume avec de l'eau bouillie.

#### TAMPON pH 3,5

Le contenu d'un flacon de 1 kg d'acétate de sodium est placé dans un bécher de 4 l avec 3 l d'eau bouillie. Faire dissoudre, puis, sous pH-mètre, ajuster le pH à 3,5 en ajoutant goutte à goutte

- de l'acide chlorhydrique si le pH est supérieur à 3,5

- de la soude si le pH est inférieur à 3,5

Compléter ensuite à 4 l avec de l'eau bouillie.

LAVAGE : Eau permutée bouillie.

#### SOLUTION DE PYROGALLATE DE SODIUM

Destinée à purifier l'azote utilisé pour la segmentation et pour l'atmosphère de la tente à azote qui recouvre le préleveur d'échantillons. Cette solution doit être refaite au moins tous les 6 mois.

- 20 g de soude en pastilles sont dissous (bien agiter) dans 200 cc d'eau permutée. Faire dissoudre ensuite 22,5 g d'acide pyrogallique. Compléter le volume à 125 cc.

GAMME D'ETALONNAGE	EAUX
	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Total

On part de la solution étalon à 1 mg/cc de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> (0,7 mg/cc de Fe), en milieu HCl 1 %.  
Préparer le plus exactement possible 200 cc d'acide chlorhydrique au 1/2.

#### SOLUTION A 0,1 mg/cc de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>

On confectionne tout d'abord cette solution que l'on utilisera avec plus de précision que la précédente, pour établir la gamme.

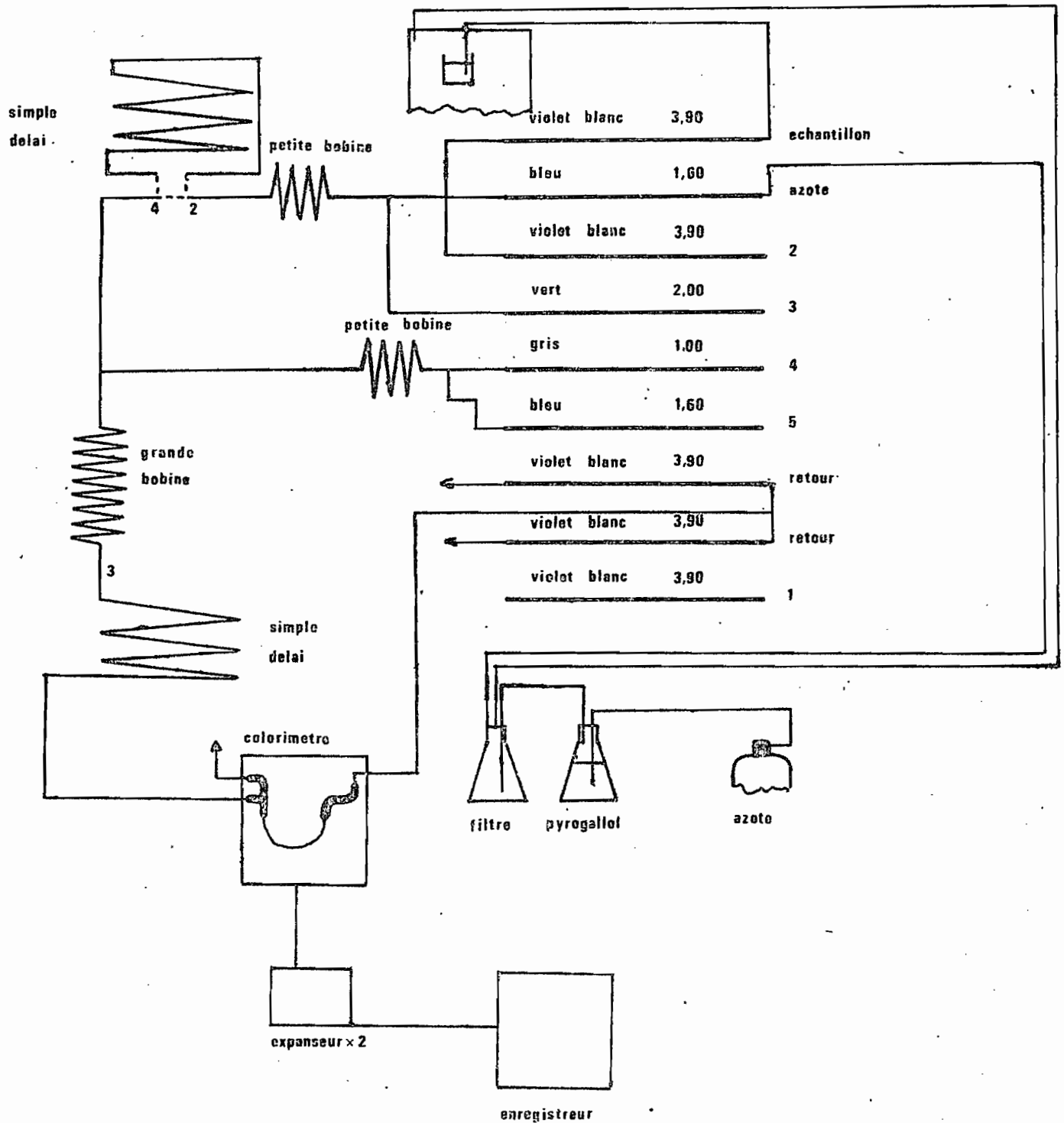
- Prélever, avec une pipette, 20 cc de solution étalon à 1 mg/cc de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, les placer dans une fiole jaugée de 200 cc.
- Avec une burette, mesurer 3,6 cc d'acide chlorhydrique au 1/2.
- Compléter à 200 cc avec de l'eau permutée
- Bien agiter.

#### GAMME D'ETALONNAGE

Préparer 4 fioles jaugées de 500 cc et 2 de 1000 cc, mesurer dans chacune les quantités suivantes

- de solution de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> à 0,1 mg/cc, mesurée avec une burette au 1/20
- d'acide chlorhydrique au 1/2, mesuré avec une burette au 1/10.

TENEUR (g/cc)	VOLUME FIO- LE JAUGEE (cc)	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 0,1 mg/cc (cc)	HCl 1/2 (cc)	
5	1000	50	20	
3	500	15	10	
1	500	5	10	Compléter au trait
0,5	500	2,5	10	de jauge avec de
0,1	500	0,5	10	l'eau permutée -
0	1000	0	20	Bien agiter



100

Nombre

d'échantillons :

No Labo	Filtration	Dilution		Preleveur		Lecture (e)	calculs		Observations	Tracé	Reglages Autoanalyseur			
		Pre. cc (a)	Volume cc (b)	Plat. no	God. no		$\frac{b}{a} = c$	Fe <sup>2+</sup> mg/l exc						
157										no	Preleveur Godets BCC Vitesse 30e			
										Date	Manifold Fe <sup>2+</sup> et H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> dans les eaux			
										Gamme	Entrée :			
										Pl. no	God. no	Fe <sup>2+</sup> %	devia. %	0. Echantillon
														1. HCL 1% (6)
														2. Chlorhydrate hydroxydamin.
														0,5 %
														3. tampon acet.
														pH 3,5
														4. Citrate de so.
														0,3 %
														5. O-Phenantro.
														0,2 %
														Sortie :
														4. bobine delay
														3- " " "
														2- " " "
														Bain marie
														hors circuit
														Bobine delay
														1. colorimetre
														2. manifold
														3- " "
														4- " "
														Colorimetre
														fiatres 480m
														diaphragme 1
														Expanseur
														X 2
														Enregistreur
														ligne de base 97
														B. 8

dosages effectués sur échantillons acidifiés 1% HCL. si filtration  
nécessaire, noter X dans la 2<sup>e</sup> colonne :

GENERALITES	EAUX
	Fe ++ colorimétrie au Technicon

Lorsque ce dosage est réclamé nous demandons qu'un flacon d'échantillon lui soit spécialement réservé.

Le flacon doit être bouché émeri, plein à ras bord, et le bouchon placé de telle façon qu'il n'y ait pas la moindre bulle d'air au-dessus de l'échantillon.

En cours de dosage, le préleveur est placé sous atmosphère d'azote.

#### RENDEMENT

200 échantillons par journée de marche (9h)

#### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

10 g	o-phénantroline	
30 g	citrate de sodium	
1,5 Kg	acétate de sodium	
20 g	soude caustique	
25 g	acide pyrogallique	
1	bouteille d'azote	
300	godets Technicon de 8 cc	
10	tubes de pompe proportionnante	3,9 cc/mn (violet-blanc)
3		1,6 cc/mn (bleu)
2		2,0 cc/mn (vert)
2		1,0 cc/mn (gris)
1,5	rouleau de papier enregistreur.	

GAMME ETALON	E A U X
	Fe <sup>++</sup> - Colorimétrie de l'O- phénantroline au Technicon

Toutes les solutions doivent être préparées au moment de l'emploi, avec de l'eau permutée que l'on a fait bouillir durant 20 minutes ( pour chasser O dissous) et laissé refroidir au flacon bouché.

#### SOLUTION A 100 X/cc de Fe<sup>++</sup>

Peser très exactement 0,703 g de sel de Mohr ( en prenant les cristaux au coeur du flacon). Dissoudre à froid avec de l'eau bouillie. Passer en flacon de 1 l., compléter au volume avec de l'eau bouillie.

#### GAMME ETALON

Préparer 5 fioles jaugées de 100 cc.

5 X/cc	mesurer	5 cc	de solution à 100 X/cc	compléter	avec eau bouillie
3 "	"	3 cc	"	"	"
1 "	"	1 cc	"	"	"
0,5 "	"	0,5cc	"	"	"
0,1 "	"	0,1cc	"	"	"

Le 0 est constitué d'eau bouillie.

MODE OPERATOIRE	E A U X
	Fe <sup>++</sup> - Colorimétrie à l'O-phenantroline au Technicon

Le dosage est effectué sur un échantillon prélevé avec les précautions nécessaires pour que le flacon ne renferme aucune bulle d'air.

Si l'échantillon est trouble, on le laisse reposer suffisamment car on ne peut le filtrer, le risque d'oxydation étant alors trop grand.

Le préleveur d'échantillon est recouvert d'une tente à atmosphère d'azote. L'air de segmentation du manifold est remplacé par de l'azote. L'azote utilisé est débarrassé de toutes traces d'oxygène par barbotages dans une solution de Pyrogallate de Sodium.

Le manifold utilisé est le même que pour le fer total dans les eaux. mais la solution d'hydroxylamine est remplacée par de l'eau permutée bouillie ainsi que la solution de lavage.

Toutes les solutions sont préparées à l'aide d'eau permutée bouillie.

Les sorties 2 et 3 du manifold sont réunies.



## CHAPITRE XII

---

### Al

---

Cet élément est dosé sur les eaux débarassées des matières en suspension ou pseudosolution par floculation à l'acide chlorhydrique à 1 %.

Après décantation, le dosage par colorimétrie à l'ériochrome est effectué

- soit par colorimétrie manuelle
- soit à l'autoanalyseur Technicon

GENERALITES	EAUX
	Al Colorimétrie à l'ériochrome Cyanine R

## PRINCIPE

L'ériochrome Cyanine donne avec  $Al^{+++}$  une coloration orangé qui absorbe essentiellement à 530 m $\mu$ .

Afin d'éviter l'interférence de nombreux ions, nous opérons dans des conditions bien précises de pH, de concentration de réactif, et en présence de thioglycolate de Sodium (réducteur et complexant).

Dans ces conditions, 2 mg/litre de Fe ne nous gênent pas (les eaux que nous avons à examiner ont généralement des teneurs en Fe < 1mg/l)

PRECISION  $\pm 0,05$  mg/l

RENDEMENT - Un opérateur peut effectuer 50 dosages par jour.

## PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES à cette cadence

Produits :

Acétate d'Ammonium RP .....	2,2 kg
Thioglycolate de Sodium .....	140 g
Alcool éthylique RP .....	1,400 l
Eriochrome Cyanine "R" .....	5 g
Chlorure de Sodium RP .....	170 g
Nitrate d'Ammonium RP .....	170 g
Solution étalon d'Al à $\gamma$ /cc...	2,5 l
Solution titrée de Fe à 10 $\gamma$ /cc	0,5 l

Matériel:

- 60 Ballons jaugés de 50 cc
- 60 Bouchons caoutchouc N° 10
- 60 Tubes pour colorimètre "LUMETRON"
  - 1 Burette de 25 cc graduée au 1/20 de cc
  - 1 Microburette de 5 cc graduée au 1/50 cc
  - 2 Burettes de 25 cc graduées au 1/10 cc
  - 1 Eprouvette graduée de 25 cc.

PREPARATION DES SOLUTIONS	EAUX
	Al Colorimétrie par l'ériochrome Cyanine R

#### TAMPON ACETIQUE pour COLORIMETRIE d'Al

320 g d'acétate d'ammonium RP sont pesés dans un becher de 600 cc; On dissout à l'eau distillée et passe dans un ballon jaugé de 1 l. Ajouter 5 cc d'acide acétique RP et compléter le volume à 1 l. avec de l'eau permutée. Bien agiter. Vérifier le pH qui doit être compris entre 5,9 et 6,0.

Si le pH était inférieur à 5,9, il faudrait ajouter quelques gouttes d'ammoniaque en agitant, sous le pHmètre jusqu'à obtenir 5,9.

Si le pH était plus fort que 6,0, il faudrait ajouter de la même façon quelques gouttes d'acide acétique pour l'abaisser à 6,0.

#### THIOGLYCOLATE de SODIUM

Peser 6 g de Thioglycolate de Sodium dans un becher de 600 cc. Ajouter 540 cc d'eau permutée, faire dissoudre. Ajouter ensuite 60 cc d'alcool éthylique RP. Passer en flacon de verre jaune. Cette solution n'est valable que 3 jours. Passer ce délai, il faut la jeter et en préparer une nouvelle. Marquer sur l'étiquette du flacon la date de la préparation.

#### ERIOCHROME CYANINE R.

Peser 0,750 g d'eriochrome cyanine R dans un becher de 400 cc. Ajouter 200 cc d'eau permutée et faire dissoudre ( sans chauffer). Ajouter alors 25 g de Chlorure de Sodium RP et 25 g de Nitrate d'ammonium RP, puis 2 cc d'acide nitrique RP.

Passer en ballon jaugé de 1 l. et compléter avec de l'eau permutée. Bien agiter et conserver en flacon de verre jaune.

#### SOLUTION ETALON d'ALUMINIUM 2 $\gamma$ /cc.

Voir à " Solutions titrées "

#### SOLUTION de FER 10 $\gamma$ /cc

Voir à " Solutions titrées "

METHODE D'ANALYSES	EAUX
	Al <sup>+++</sup> Colorimétrie à l'ériochrome Cyanine

### PREPARATION de la GAMME

Dans 8 ballons jaugés de 50 cc

marqués	0	0,16	0,32	0,64	0,80	1,20	1,60	2,00
Introduire =		cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
-Solution titrée Al à 2 %/cc = 0		2	4	8	10	15	20	25
-Solution titrée Fe à 10 %/cc = 2,5		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Eau distillée= 22,5	22,5	20,5	18,5	14,5	12,5	7,5	2,5	0

Attention - Mesurer les volumes de solutions titrées avec une très grande précision. Bien agiter.

### PREPARATION des ECHANTILLONS

Prélever 25 cc d'eau à examiner dans des ballons jaugés de 50 cc.

### DEVELOPPEMENT de la COLORATION

Dans chaque ballon, gamme et eau à examiner, ajouter successivement et dans l'ordre suivant :

- 10 cc de thioglycolate de sodium

- 5 cc de solution tampon

Bien agiter puis ajouter :

- 5 cc d'ériochrome cyanine R.

Compléter le volume à 50 cc avec de l'eau distillée.

Bien agiter, passer aussitôt dans des tubes pour colorimètre  
" LUMETRON".

### MESURE

- Placer sur le colorimètre le filtre 530 m $\mu$
- Régler le 100 avec la solution 0 de la gamme
- Mesurer d'abord l'absorption des tubes de la gamme puis des eaux à examiner.
- Vérifier fréquemment la solution 0 et 2,00.
- Incrire les lectures sur la feuille d'analyse.

CALCUL des ANALYSES	EAUX
	$Al^{+++}$ Colorimétrie à l'ériochrome Cyanine

- Disposer d'une feuille de papier millimétré de 20 cm sur 35 cm.
- Porter en ordonnées ( verticalement ) les teneurs en  $\gamma$  /cc d'Al  
' 1 cm = 0,1  $\gamma$  /cc) le 0 étant en bas.
- Porter en abscisses ( horizontalement ) les lectures du colorimètre de 100 ( à gauche ) à 30. ( 1. cm = 2 divisions du colorimètre ).
- Porter les lectures de la gamme et tracer la courbe.
- Reporter sur la courbe des lectures des échantillons et en déduire les teneurs en  $\gamma$  /cc, à reporter sur la feuille d'analyses.
- Si la P.E. a été de 25 cc et la dilution 50 cc  $Al \gamma /cc = Al \text{ g/m}^3$
- Si la P.E. a été plus faible ( la dilution étant toujours à 50 cc)

$$\frac{Al \gamma /cc \times 25}{P.E. \text{ en cc}} = Al \text{ g/m}^3$$

Dans tous les cas  $\frac{Al \text{ g/m}^3}{9} = eq./m^3$

GENERALITES	EAUX
	$Al^{2}O^{3}$ colorimétrie au Technicon

### PRINCIPE

Après floculation des matières en suspension par 1 % d'acide chlorhydrique concentré, on réalise sur l'auto-analyseur Technicon la colorimétrie du composé rouge-violet de l'ériochrome cyanine.

Le pH est fixé à 6,3 par un tampon d'acétate de sodium. Le fer, réduit à l'acide ascorbique ne gêne pas, à ses concentrations habituelles. On ajoute de l'acétone qui évite un dépôt de laque sur les tubes et les parois de la cuve.

### RENDEMENT

On peut doser 200 échantillons en une journée de marche de l'autoanalyseur (9 heures).

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE

2 l	acide chlorhydrique		
6,4 Kg	acétate de sodium		
100 cc	acide acétique		
30 g	acide ascorbique		
1 g	ériochrome cyanine		
150 cc	acétone		
1,5	rouleau papier enregistreur Technicon		
300	godets Technicon grand modèle (8cc)		
300	tubes à essai 18 x 180 mm		
1	burette graduée au 1/20e		
2	pipettes de 20 cc		
10	tubes de pompe proportionnante	3,90 cc/mn	(violet-blanc)
3	"	1,60 cc/mn	(bleu)
2	"	2,00 cc/mn	(vert)
2	"	1,00 cc/mn	(gris).

PREPARATION DES SOLUTIONS	EAUX
	$Al^{2+}_3$ colorimétrie au Technicon

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE 1 %

- Mesurer 20 cc d'acide chlorhydrique concentré, les placer dans une fiole jaugée de 2 l.
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.
- Conserver en flacon de plastique.

#### TAMPON pH 6,3

- Peser 800 g d'acétate de sodium, faire dissoudre dans 1,2 l d'eau permutée, ajouter 12 cc d'acide acétique.
- Compléter le volume à 2 l avec de l'eau permutée, bien agiter. Passer la solution obtenue en bécber de 3 l.
- Mettre sur agitateur magnétique, sous pH-mètre.
- Ajuster le pH à 6,3 en ajoutant :  
quelques gouttes d'acide acétique si le pH mesuré est supérieur à 6,3  
quelques gouttes de soude caustique  $\sim N$  si le pH mesuré est inférieur à 6,3
- Conserver en flacon plastique.

#### ACIDE ASCORBIQUE

- Peser 5 g d'acide ascorbique, faire dissoudre dans environ 800 cc d'eau permutée. Passer en fiole jaugée de 1 l.
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.
- Conserver en flacon de plastique.

#### ERIOCHROME CYANINE : SOLUTION A PREPARER CHAQUE JOUR

- Peser très exactement 0,175 g d'ériochrome cyanine. Dissoudre à l'eau permutée et passer en fiole jaugée de 500 cc.
- Ajouter 50 cc d'acétone. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée.
- Bien agiter. Passer en flacon de verre jaune.

GAMME D'ETALONNAGE	EAUX
	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> colorimétrie au Technicon

On part :

- de la solution étalon d'Alumine à 1 mg/cc d'Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, mesurée avec une microburette de 5 cc.
- d'acide chlorhydrique au 1/4 mesuré avec une burette de 50cc graduée au 1/10e
- d'eau permutée

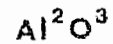
Préparer 5 fioles jaugées de 500 cc  
2 fioles jaugées de 1000 cc

TENEUR Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> (γ/cc)	VOLUME FIO- LE JAUGEE (cc)	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 1 mg/cc (cc)	HCl au 1/4 (cc)
5	1000	5	40
3	500	1,5	20
2	500	1,0	20
1	500	0,5	20
0,5	500	0,25	20
0,1	500	0,05	20
0	1000	0	40

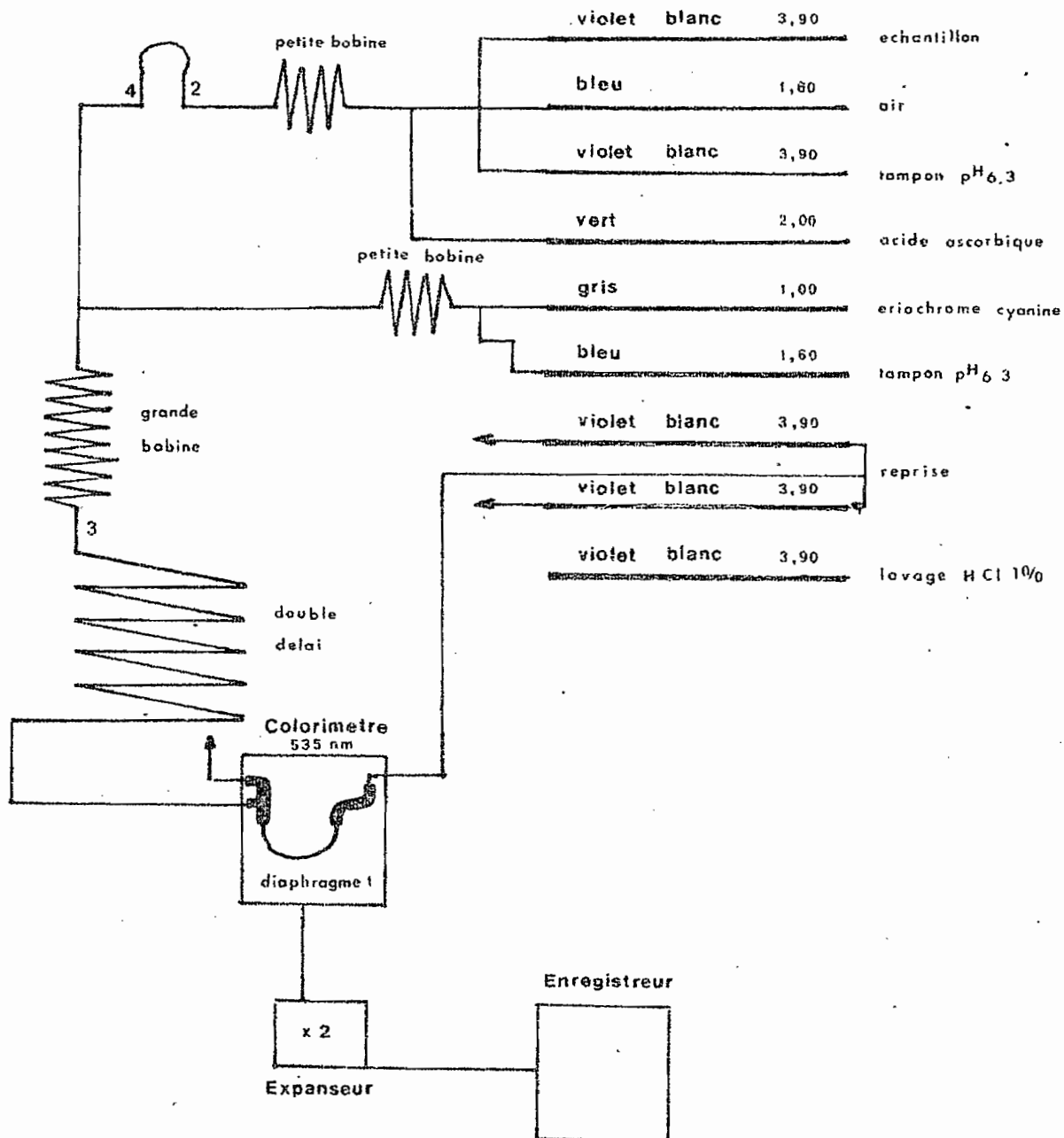
Compléter au trait de  
jauge avec de l'eau  
permutée.  
Bien agiter.

Conserver en flacon de polyéthylène.





colorimétrie à l'eriochrome cyanine



<b>E A U X</b>		Nom :		Visa :	le : .....	
$Al^{2+}$ (Colorimétrie de l'eriochrome cyanine - au Technicon)		Commencé Le .....	Terminé Le .....	Vérifié (visa) .....	Relève d'activité <input type="checkbox"/>	Nombre d'échantillons

170

\* après avoir effectué chaque opération, cocher d'une X la case correspondante -

## CHAPITRE XIII

---

### Manganèse

---

Les teneurs extrêmement faibles de cet élément, inférieures au mg par litre, ne permettent pas une mesure directe.

La concentration d'un grand volume est souvent source de pertes, et parfois de souillures.

L'extraction par entraînement à l'aide d'un précipité d'hydroxyde ferrique est plus rapide et donne de meilleurs résultats.

GENERALITES	EAUX
	Mn par colorimétrie de $MnO_4^-$

### PRINCIPE

En raison des très faibles valeurs à doser, généralement très inférieures à 1 mg/l, on doit concentrer environ 10 fois.

A cause des pertes fréquentes constatées lors de la concentration par évaporation, nous préférons une extraction par entraînement à l'hydroxyde ferrique. L'entraînement n'est pas complet, on peut l'estimer à 70 %. Pour cette raison, la solution d'étalonnage est traitée de la même façon que les échantillons. On opère ensuite sur un très petit volume la peroxydation en  $MnO_4^-$  et sa colorimétrie.

En présence de matières organiques, on doit effectuer un traitement nitro-sulfurique pour les détruire. Dans ce cas, le même traitement nitro-sulfurique est pratiqué sur la solution d'étalonnage.

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer le traitement de 40 échantillons (extraction et peroxydation) en 2 jours. La colorimétrie doit être pratiquée le plus rapidement possible après le développement de la coloration (4 heures au maximum).

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS A CETTE CADENCE

- 600 g sulfate de fer III et d'ammonium
- 200 g soude caustique
- 2000 filtres sans cendres, filtration rapide,  $\phi$  125 mm
- 6 l acide chlorhydrique
- 5 l acide sulfurique
- 2 l acide nitrique
- 3 l acide phosphorique
- 25 g periodate de potassium
- 50 béchers de 100 cc forme basse
- 50 béchers de 400 cc forme basse
- 50 béchers de 600 cc forme basse
- 50 entonnoirs tige courte  $\phi$  70 mm
- 50 agitateurs verre, l : 12 cm
- 1 pipette de 25 cc
- 10 ballons jaugés de 200cc
- 50 fioles jaugées de 25 cc
- 2 cuves de 10 cm pour spectrophotomètre
- 3 éprouvettes graduées de 5 cc.

SOLUTION DE Fe <sup>+++</sup> A 0,6 g/l

Peser 5,200 g de sulfate d'ammonium et de fer III. Dissoudre à l'eau bidistillée. Ajouter 10 cc d'acide chlorhydrique concentré, passer en fiole jaugée de 1 l, compléter avec de l'eau bidistillée, bien agiter

ACIDE CHLORHYDRIQUE AU  $\frac{1}{2}$ 

Dans la pissette de plastique, verser de l'eau bidistillée jusqu'au repère, à mi-hauteur, et compléter avec de l'acide chlorhydrique pur.

SOUDE CAUSTIQUE ENVIRON N/10

Peser 1g de soude caustique en pastilles, faire dissoudre dans 250 cc d'eau bidistillée (mesurée avec une éprouvette). Passer en pissette de plastique.

SOLUTION D'ETALONNAGE A 1  $\gamma$ /cc DE Mn

Mesurer très exactement; avec une burette au 1/20, 12,9 cc de solution à 100  $\gamma$ /cc de MnO. Passer en fiole jaugée de 1 l. Ajouter 10 cc d'acide chlorhydrique concentré, compléter à 1 l avec de l'eau bidistillée.

ACIDE SULFURIQUE AU  $\frac{1}{2}$ 

Verser dans un bécher 0,500 l d'eau bidistillée, mesurés avec une éprouvette de 500 cc. Verser dessus, en utilisant la même éprouvette, lentement, et en agitant sans cesse, 500 cc d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement passer en flacon de verre.

MODE OPERATOIRE	E A U X
	<u>Manganèse</u>

### PRISE D'ESSAI

- Préparer une série de béchers de 400 cc numérotés plus deux béchers marqués 0  $\gamma$ /cc et 1  $\gamma$ /cc
- Prélever 200 cc d'eau à examiner, à l'aide d'une fiole jaugée
- Verser la prise d'essai dans un bécher de 400 cc forme basse, rincer la fiole avec de l'eau bidistillée, ajouter l'eau de rinçage à la prise d'eau.

### GAMME

- Dans le bécher marqué 0  $\gamma$ /cc, placer 200 cc d'eau bidistillée
- Dans le bécher marqué 1  $\gamma$ /cc, placer 200 cc d'eau permutée, puis ajouter 25 cc de solution d'étalonnage à 1  $\gamma$ /cc de Mn, mesurés très exactement à la pipette
- Ces deux béchers seront traités avec les échantillons, de la même façon.

### ENTRAINEMENT

- Ajouter, avec une pipette jaugée, dans chaque bécher, 5 cc de solution de Fe <sup>+++</sup> à 0,6 g/l,
- Bien agiter
- Ajouter goutte à goutte, en agitant, de la solution de soude  $\approx$  N/10 jusqu'à neutralisation (faire des touches au papier pH)
- Bien agiter, couvrir d'un verre de montre, laisser reposer deux heures
- Chauffer ensuite sur le bain sable, pour bien rassembler le précipité
- Pendant ce temps préparer une série d'entonnoirs de  $\varnothing$  56 mm garnis de papier filtre "bande rouge" de Durieux ou "bande noire" de Schleicher et Schull, de  $\varnothing$  110 mm. Placer en dessous des béchers de 400 non numérotés. Préparer une série de béchers de 100 cc forme basse numérotés, prévoir également les deux béchers pour les points de la gamme d'étalonnage
- Mettre au chauffage l'appareil de lavage garni d'eau bidistillée
- Quand le précipité est bien rassemblé, filtrer, d'un jet d'eau chaude entraîner le précipiter ayant adhéré aux parois du bécher, les essuyer ensuite avec un petit morceau de papier filtre qui est placé dans l'entonnoir
- Laver trois fois à l'eau bouillante, dès que les dernières gouttes d'eau de lavage sont écoulées, enlever les béchers

placés sous les entonnoirs et les remplacer par les béchers numérotés de 100 cc

- Avec une pissette garnie d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ , dissoudre le précipité sur le filtre en versant goutte à goutte sur le haut du papier, répéter l'opération jusqu'à dissolution complète. Laver ensuite à l'eau bouillante jusqu'à ce que le papier soit bien blanc

#### ELIMINATION DU CHLORE ET DES MATIERES ORGANIQUES

- Verser alors dans chaque bécher, 5 cc d'acide sulfurique exactement mesurés, avec une burette
  - Chauffer lentement sur bain sable jusqu'à évaporation de l'eau, puis augmenter le chauffage jusqu'à obtenir un dégagement de fumées blanches abondantes. Après 5 minutes de dégagement, descendre les béchers, laisser refroidir
  - Si des matières organiques ont été entraînées, la solution refroidie est colorée en brun. Dans ce cas, ajouter 0,5 cc d'acide nitrique, chauffer jusqu'à aller complètement à sec. Le résidu doit être blanc
- Reprendre alors par 5 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$  (mesuré à la burette), chauffer à nouveau jusqu'à fumées blanches abondantes, y maintenir 5 minutes, laisser refroidir.

#### DEVELOPPEMENT ET COLORATION

Avant de commencer cette opération, s'assurer que l'on aura le temps d'effectuer la spectrométrie le même jour.

- Laver les parois du bécher d'un jet de pissette d'eau bidistillée froide, diluer jusqu'à volume de 20 cc environ
- Ajouter 2,5 cc d'acide phosphorique très exactement mesurés à la burette
- Ajouter dans chaque bécher environ 20 mg de periodate de potassium
- Porter les 5 premiers béchers à ébullition, ajouter encore (avec précautions pour éviter un débordement) quelques milligrammes de periodate, maintenir à ébullition 5 minutes
- Laisser refroidir, puis passer en fioles jaugées de 25 cc compléter le volume avec de l'eau bidistillée, bien agiter, passer à la spectrométrie.

#### SPECTROMETRIE

- Se reporter à la feuille d'analyse pour les conditions de mesure sur le spectrophotomètre "Jean et Constant".

[illegible]



## CHAPITRE XIV

---

### Matières organiques

---

Nous dosons l'oxygène consommé par les matières organiques en milieu acide et à chaud.

On opère :

- soit par volumétrie : dosage par retour de  $\text{MnO}_4^-$
- soit par colorimétrie, au Technicon, de la solution permanganique, la gamme étant constituée par des dilutions extemporanées d'acide oxalique.

GENERALITES	E A U X
	Matières Organiques (Oxygène consommé en milieu acide)

## PRINCIPE

Oxydation par le permanganate à ébullition, en milieu acide sulfurique environ 0,9 N, des matières organiques.

L'excès de permanganate est réduit par une quantité connue d'acide oxalique dont l'excès est ensuite titré au permanganate.

On opère sur 2 prises de volumes différents ce qui évite de faire des blancs et de titrer l'acide oxalique.

On doit opérer sur des eaux limpides et pour cela on peut soit décanter, centrifuger ou filtrer sur papiers exempts de matières organiques solubles (voir fiche de préparation des réactifs).

En présence de  $\text{Cl}^-$  ( $> 50 \text{ mg/l}$ ) le dosage n'est plus valable et il faut se débarrasser de cet élément par fixation sur de l'oxyde d'argent humide.

En présence de quantités appréciables de  $\text{S}^{--}$  le dosage est faussé.

L'eau permutée ne convient pas pour ces dosages : il faut utiliser de l'eau bidistillée ( eau distillée ou permutée, redistillée en présence de permanganate de potassium).

## PRECISION

Le matériel utilisé permet une précision de  $\pm 0,3 \text{ mg/l}$ .

## FIDELITE

5 essais ont été effectués ( à 5 jours différents avec des intervalles allant de 24 h. à 72 h.) sur 2 échantillons d'eaux naturelles :

On a obtenu :

- Pour le 1er échantillon de teneur moyenne 60,57 mg/l  
un écart type de : 3,62 mg/l
- Pour le 2ie échantillon de teneur moyenne 8,99 mg/l  
un écart type de : 0,38 mg/l

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 20 déterminations par jour:

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE-

Produits    -Acide sulfurique pur 16 kg  
                   -Acide oxalique 20 g  
                   -Permanganate de potassium 100 g

#### En cas de filtration sur papier

                  -Hypochlorite de sodium 10°, 1 l.  
                   -Papier filtre, sans cendres, lent, Ø 110mm : 1200.

#### En cas d'eaux chargées de $\text{Cl}^-$

                  -Nitrate d'argent 600 g  
                   -Soude caustique 200g .

Materiel    - 40 erlens de 500 cc à col large  
                   - 40 verres de montre Ø 55 mm  
                   - 2 pipettes de 10 cc

PREPARATION DES REACTIFS	E A U X
	Matières Organiques (Oxygène consommé en milieu, acide)

### PERMANGANATE DE POTASSIUM N/100

Solution à utiliser la plus fraîche possible; A préparer par petites quantités par dilution de 50 cc de solution N/10 classique ( 3 g 16/l de  $\text{MnO}_4\text{K}$  ) à 500 cc avec de l'eau bidistillée.

### ACIDE OXALIQUE N/100

Comme pour la précédente, cette solution, à utiliser la plus fraîche possible, est à préparer par dilution de 50 cc de solution classique N/10 ( 6,3 g/l de  $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$ , 2  $\text{H}^2\text{O}$  ) à 500 cc avec de l'eau bidistillée.

### ACIDE SULFURIQUE AU 1/2

On part d'acide pur pour analyse, que l'on filtre sur verre fritté et que l'on dilue de son volume d'eau bidistillée.

### PAPIER FILTRE EXEMPT DE MATIERES ORGANIQUES SOLUBLES

Placer les papiers filtres dans un becher, recouvrir d'hypochlorite de soude à 2° (obtenu en diluant la solution d'hypochlorite à 10° avec de l'eau bidistillée)- Couvrir d'un verre de montre et laisser 1 h. à température ambiante.

Laver par décantations successives jusqu'à ne plus avoir de  $\text{Cl}^-$  (essai au nitrate d'argent ); sécher à l'étuve à 105°; Conserver en boîte de pétri.

### NITRATE D'ARGENT ~ N/10

Dissoudre 17 g de nitrate d'argent à l'eau bidistillée;  
Faire volume à 1 l.

### SOUDE ~ N/10

Dissoudre 4 g de soude caustique à l'eau bidistillée, faire volume à 1 l.

MODE PREPARATOIRE	E A U X
	Matières Organiques, Oxygène consommé en milieu acide)

- Prendre 2 erlens de 500 cc à col large marqués A et B au numéro de chaque échantillon.
- Mesurer, à l'aide de fioles jaugées :
  - 100 cc d'eau à examiner dans erlen A
  - 200 cc d'eau à examiner dans l'erlen B

Rincer les fioles avec un peu d'eau bidistillée qui est jointe au prélèvement.

- A jouter alors :
  - ERLIEN A - 5 cc d'acide sulfurique 1/2 + 10 cc  $\text{MnO}_4^{\text{K}}$  N/100
  - ERLIEN B - 10 cc " " " + 10 cc " "

L'acide sulfurique étant mesuré avec une éprouvette de 20 cc

Le permanganate étant mesuré avec une pipette jaugée de 10 cc

- Couvrir d'un verre de montre et porter à ébullition.
- Relever le temps en début d'ébullition et y maintenir 2 m. (compte-mi-  
nutes)
- Ajouter alors, avec une pipette, 20 cc d'acide oxalique N/100
- Chauffer à nouveau pour revenir à ébullition et titrer avec  $\text{MnO}_4^{\text{K}}$  N/100 jusqu'à coloration rose persistante.

N.B. Le titrage doit être fait au voisinage de la température d'ébullition.

#### EN PRESENCE DE QUANTITES IMPORTANTES DE CHLORE ( $>50 \text{ mg/l Cl}^-$ )

##### A - Préparation de l'oxyde d'argent humide

Dans un becher de 100 cc, placer 20 cc de nitrate d'argent  $\sim$ N/10, puis 20 cc de soude  $\sim$ N/10; bien agiter, laisser reposer, décanter la solution surnageante; Ajouter alors environ 50 cc d'eau bidistillée, laisser reposer, décanter la solution surnageante; faire un 2e lavage en utilisant l'eau à analyser.

##### B - Traitement

Dans un flacon bouché émeri de 500 cc environ, et marqué d'un trait de repère à 200 cc, passer l'oxyde d'argent précipité en l'entraînant avec de l'eau à examiner. Ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge. Bien agiter; Laisser reposer 1/2 h. Filtrer sur papier exempt de matières organiques. Effectuer le dosage en utilisant 50 cc et 100 cc d'eau filtrée.

CALCULS	E A U X
	Matières Organiques-Oxygène consommé en milieu acide )

### PRISE D'ESSAI

Volume d'eau en B - Volume d'eau en A = P.E. cc ( 100 cc en général)

MnO<sup>4</sup>K Utilisé

(Volume MnO<sup>4</sup>K N/100 du titrage B) - (Volume MnO<sup>4</sup>K N/100 du titrage A)  
= V CC

### OXYGENE CONSOMME

0,08 x V cc = 0 mg

MATIERES ORGANIQUES ( en 0 mg/l)

$$\frac{0 \text{ mg} \times 1000}{\text{PE}} = 0 \text{ mg/l}$$

GENERALITES	EAUX
	Matières organiques (Oxygène consommé) au Technicon

### PRINCIPE

L'échantillon est acidifié et additionné de permanganate de potassium. Il est alors chauffé à 95° (bobine double délai). On effectue, après refroidissement la colorimétrie du permanganate en excès.

L'étalonnage est fait à l'aide d'une gamme d'acide oxalique. Comme ces solutions sont très diluées on doit préparer la gamme au moment de l'emploi, quelques heures après elle est très atténuée.

### REPETABILITE

Sensiblement égale à la méthode manuelle soit 10 % sur les faibles teneurs et 5 % sur les teneurs élevées. On peut augmenter la précision, pour les faibles teneurs en prenant comme valeur maximum de la gamme 10 γ/cc et en utilisant l'expandeur 10.

### RENDEMENT

Le réglage de la ligne de base est très long et le lavage en fin d'opération est également très long. Pour une journée de marche de 9 heures cela réduit le temps utile à 5 heures, ce qui permet de passer (compte tenu de la gamme) 120 échantillons dans la journée.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE

300 cc	de solution N/10 de permanganate de potassium ( $\approx 1 \text{ g MnO}_4^-$ )
2 l	acide sulfurique
1 l	acide phosphorique
2,5 l	acide chlorhydrique
1,5	rouleau de papier enregistreur Technicon
3	tubes de pompe proportionnante 1,6 cc/mn (bleu)
6	" " " 1,2 cc/mn (jaune)
2	" " " 0,6 cc/mn (blanc)
2	" " " 3,9 cc/mn (violet-blanc)
2	" " " 2,5 cc/mn (violet)
2	" " " 2,0 cc/mn (vert)

PREPARATION DES SOLUTIONS	E A U X
	Matières Organiques (oxygène consommé) Colorimétrie au Technicon

#### PERMANGANATE DE POTASSIUM N/200

Prélever 50 cc de solution N/10 dans une fiole jaugée de 1 l. et compléter le volume avec de l'eau bidistillée. Conserver en flacon de verre jaune.

#### ACIDE SULFURIQUE 5,45 N

Dans un becher de 1 l., placer environ 700 cc d'eau bidistillée. Verser dedans, lentement et en agitant sans arrêt, 151 cc d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir, puis transvaser en fiole jaugée de 1 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### ACIDE SULFO-PHOSPHORIQUE

Mesurer 500 cc d'acide sulfurique 5,45 N. Ajouter 75 cc d'acide phosphorique; bien agiter.

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE ~4 N

Ajouter 300 cc d'acide chlorhydrique concentré à 600 cc d'eau permutée. Bien agiter.



GAMME ETALON	E A U X
	Matières Organiques (oxygène consommé) Colorimétrie au Technicon

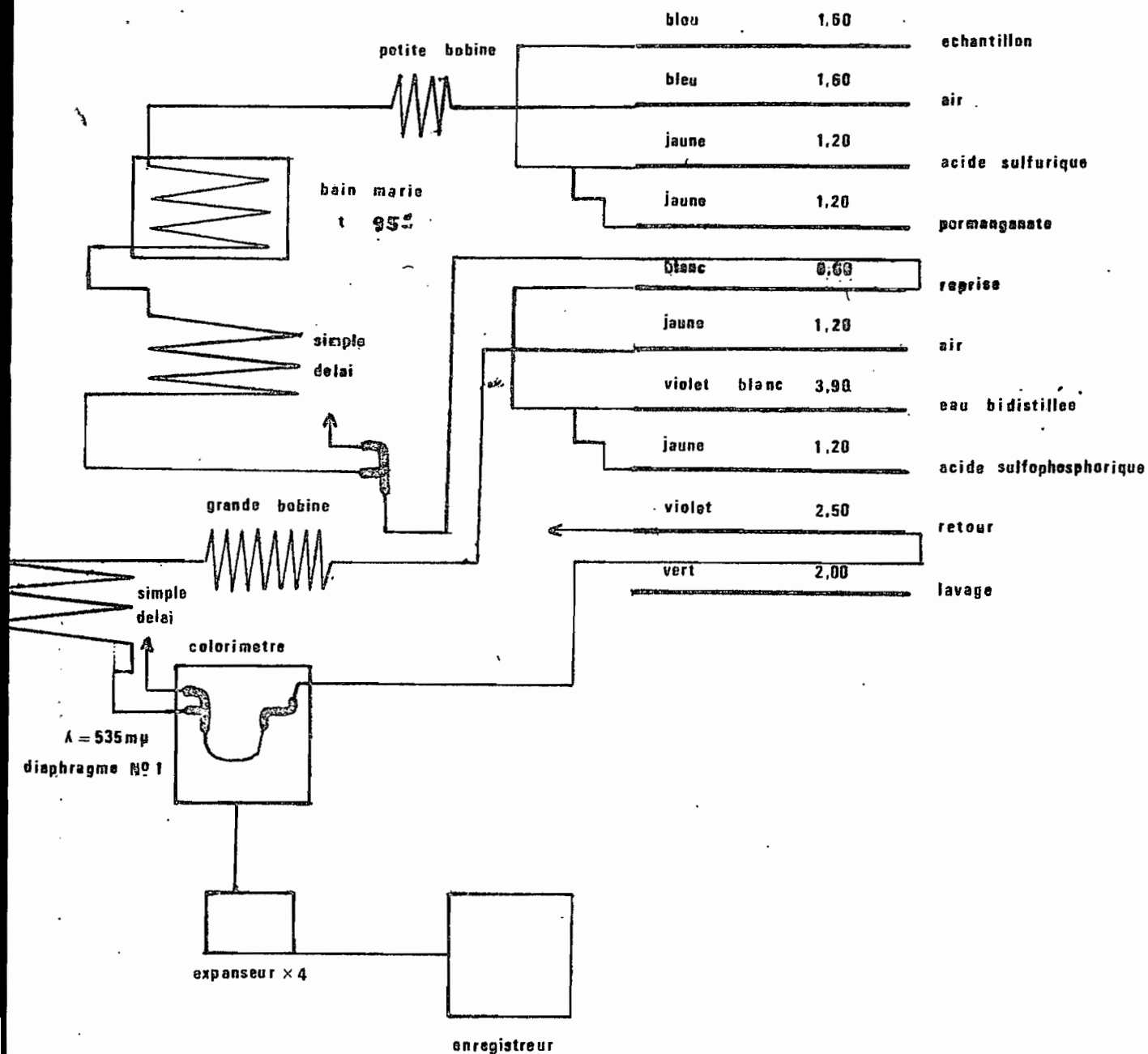
Gamme établie à partir d'une solution d'acide oxalique N/100 ( solution à refaire tous les mois par dilution de solution N/10) toutes ces dilutions étant opérées avec de l'eau bidistillée.

La préparation de la gamme étalon doit être extemporanée

Préparer 7 fioles jaugées de 50 cm<sup>3</sup> :

0	Y/cc:	mesurer	18,75cc	d'acide oxalique	N/100	et compléter avec	eau bidistillée
0	"	"	12,50cc	"	"	"	"
5	"	"	9,38cc	"	"	"	"
0	"	"	6,25cc	"	"	"	"
5	"	"	3,13cc	"	"	"	"
3	"	"	1,88cc	"	"	"	"
1	"	"	0,63cc	"	"	"	"

Le point 0 est constitué d'eau bidistillée.



L A U X

Nom =

Visa =

/e =

Matière Organique  
(O consommé)Commencé  
le =Terminé  
le =Vérifié  
(visa)Relevé  
d'activiténombre  
d'échant =

No sbo -	Dilution		Colorimétrie		Calculs		Observations	Tracé	Réglages Autoanalyseur
	P.E cc (a)	Vol. cc (b)	Preleveur pl. no	god. no	Lectur (c)	$\frac{b}{a} = c$ mg/l ex c			
								No	Preleveur
								Date	godets = 8 cc
									vitesse = 30 cc/h
									Bain Marie
									t = 95°
								Gamme	Bobine délai
								30 r/cc	1 - vide
								20	2 - manifold
								15	3 - vide
								10	4 - Bain Marie
								5	Colorimètre
								3	branch: manifold
								1	Filtres = 535 m
								0	diaphragme = 1
								30	Expanseur
									X 4
								Deviation	Enregistreur
								30 r/cc	13 réglage sans MnO <sub>4</sub>
								<input type="checkbox"/>	= 95
									ligne de base 20
								Attention Avant d'opérer la	
								ligne de base laver le circuit	
								avec de l'eau bidistillée -	
								Après les mesures laver 20	
								minutes avec HCl 4 N, puis	
								à l'eau permutee	
								Sols utilisés	
								Permanganate de potassium N/20	
								Acide sulfurique 5.45 N	
								Acide Sulfo-phosphorique	
								Eau bidistillée	

B-19

## CHAPITRE XV

---

### Oxygène dissous

---

#### Méthode de Winckler

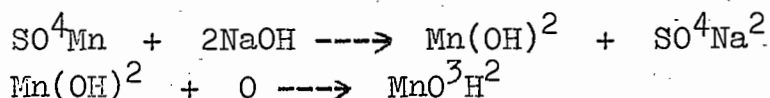
---

L'échantillon destiné à cette détermination fait l'objet d'un prélèvement séparé, dans un flacon bouché émeri, rempli de manière à ne pas enfermer la moindre bulle d'air (selon façon décrite au paragraphe II du mode opératoire).

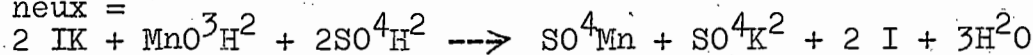
GENERALITES	EAUX
	Oxygène dissous

### PRINCIPE

Absorber l'oxygène dissous dans l'eau par l'hydrate manganéux =



Acidifier en présence d'iodure de potassium, l'iode déplacée correspond à l'oxygène ayant oxydé l'hydrate manganéux =



Doser cet iode par l'hyposulfite de Sodium =



Comme  $\text{Fe}^{+++}$  libérerait de l'iode dans les mêmes conditions on le complexe avec une solution de Fluorure de potassium agitée avant d'acidifier -

PRECISION  $\pm 0,15 \text{ cm}^3/\text{litre}$  ou  $\pm 0,06 \text{ g/l}$

RENDEMENT - Un opérateur peut effectuer 20 mesures par jour.

### PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES à CETTE CADENCE

#### Produits :

Sulfate de manganèse RP ..... 660 g  
 Soude caustique RP en pastilles ..... 440 g  
 Iodure de Potassium RP ..... 165 g  
 Acide sulfurique RP ..... 5 kg  
 Fluorure de Potassium RP ..... 440 g  
 Hyposulfite de Sodium Solution titrée N/10 = 61.

#### Matériel :

3 Flacons bouchés éméri de 250 cc  
 3 Pipettes de 1 cc à un trait  
 1 " de 5 cc à un trait  
 1 Capsule porcelaine fond plat de 500 cc  
 3 Erlen de 750 cc à col large  
 1 Microburette de 5 cc graduée au 1/50 cc.

PREPARATION DES SOLUTIONS	E A U X
	Oxygène dissous
	Méthode de Winkler

#### Solution Saturée de sulfate de Manganèse

- Peser 120 g de sulfate de Manganèse
- Faites dissoudre dans 200 cc d'eau permutée, bouillie -

#### Solution Sodique d'Iodure de Potassium

- Dissoudre 40 g de Soude caustique RP, en pastilles dans 100 cc d'eau permutée bouillie - Verser les pastilles dans l'eau en agitant jusqu'à dissolution complète - Laisser refroidir -
- Ajouter dans la solution de Soude refroidie 15 g d'Iodure de Potassium - Quand la dissolution est terminée passer en flacon.

#### Fluorure de Potassium à 40 %

- Peser 40 g, faire dissoudre dans 100 cc d'eau permutée bouillie

#### Acide sulfurique au 1/2

- Utiliser pour sa fabrication de l'eau permutée bouillie -

#### Hyposulfite N/10 - Voir à Solutions titrées -

MODE OPERATOIRE	Eaux
	O dissous (Methode de WINKLER)

### I-Tarage des flacons

- Peser les flacons à essai vides ( avec le bouchon et les morceaux d'agitateur ).placer chaque flacon dans une capsule de 500 cc vide
- les remplir d'eau permutée à ras bord - les boucher en présentant le bouchon rode en oblique de façon an'avoir pas le bulle d'air emprisonnée dans le flacon
- bien essuyer avec un kleenex et peser à nouveau

### II - Prise d'essai et oxydation

- vider l'eau permutée des flacons, en maintenant les agitateurs à l'intérieur.
- rincer avec l'eau à essayer
- placer le flacon dans une capsule de 500 cc vide
- remplir à ras bord d'eau à essayer, avec une pipette introduire au fond du Flacon
  - 1 cc de solution saturée de sulfate de manganèse
  - + 1cc de solution sodique d'iodure de potassium
- placer le bouchon en le présentant incliné, et en mouillant progressivement la base et les parois latérales, de façon à ne laisser aucune bulle d'air, si petite soit-elle dans le flacon - boucher en laissant déborder l'excès d'eau -
- agiter pour bien mélanger l'eau et les réactifs, puis laisser reposer 5 minutes (inscrire les heures sur la feuille d'analyse)
- ouvrir alors le flacon, introduire au fond avec une pipette :
  - 1 cc de fluorure de sodium
  - 5 cc d'acide sulfurique au 1/2 -
- reboucher, agiter jusqu'à dissolution complète du précipité, puis transvaser dans un erlen de 750 cc, rincer avec de l'eau permutée -
- titrer aussitôt avec une solution d'hyposulfite de sodium N/10 jusqu'à décoloration complète-

[illegible]



## CHAPITRE XVI

---

### Débit solide

---

Mesure de la quantité de matières solides en suspension par floculation sur le terrain puis récupération et pesée des floculats au laboratoire.

GENERALITES	EAUX
	Débit solide

### PRINCIPE

En raison des grandes quantités de liquide à traiter, les eaux sont floculées sur le terrain par l'adjonction de 10 cc d'acide chlorhydrique pour 20 l d'eau. Un échantillon est pris avant cette flocculation.

Après décantation de la plus grande partie du liquide, le flocculat est amené au laboratoire.

Une nouvelle décantation est effectuée. Le résidu est séché et pesé.

En cours d'opération, une petite quantité de matières solides, du fer essentiellement, sont dissoutes. Pour les évaluer nous dosons le fer sur l'échantillon témoin et sur l'eau claire décantée. La différence entre les dosages est ajoutée au poids de matières solides récupérées.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS

20 béchers forme basse de 100 cc  
20 béchers forme haute de 2000 cc

à cela doivent s'ajouter les produits et matériel nécessaires pour 2000 dosages de fer.

MODE OPERATOIRE	EAUX
	Débit solide

- numéroté de petits bechers de 100 cc, les secher -
- prendre des bechers de 2 l, forme haute , marqués au numéro des échantillons -
- agiter le flacon contenant le floculat et passer dans le becher correspondant -
- d'un jet de pissette et en utilisant le moins de liquide possible laver le flacon de façon à faire passer la totalité des parties solides dans le becher -
- laisser reposer le temps nécessaire pour avoir un liquide surnageant bien liquide -
- Attention si la solution restait trouble après plusieurs heures de repos  
prendre le chef de laboratoire -
- decanter avec précautions, le liquide clair, en le recevant dans un 2<sup>e</sup> becher -
- cette solution qui doit être bien limpide est remise dans le flacon qui contenait le floculat
- le depot solide est passé d'un jet de pissette dans le becher de 100 cc préalablement taré -
- placer à l'étuve à 100° secher 24 h et peser -
- la pesée effectuée détacher du mieux possible le résidu et le passer dans un petit sachet de plastique portant l'indication "Debit Solide"  
" N° de labo " -



## DEUXIEME PARTIE

---

### Analyse des Végétaux

---

#### GENERALITES

CHAPITRE I	=	Azote total
CHAPITRE II	=	Cendres
CHAPITRE III	=	Résidu insoluble HCl, $\text{SiO}_2$ , résidu quartzeux
CHAPITRE IV	=	Phosphore
CHAPITRE V	=	Ca et Mg
CHAPITRE VI	=	Na et K
CHAPITRE VII	=	Soufre

## GENERALITES SUR L'ANALYSE MINERALE DES POUDRES VEGETALES

---

Les échantillons sont séchés 24 heures à 105°, (nous avons vérifié que malgré la forte odeur dégagée, la teneur en azote ne varie pas, même après 3 jours de séchage).

L'azote est dosée, après minéralisation de Kjeldahl, par colorimétrie (au Technicon) du bleu d'indo-phénol.

Les cendres sont déterminées par calcination à 500° dans un four ventilé. Une addition d'oxygène est effectuée pendant les deux premières heures.

Après pesée, les cendres subissent une attaque chlorhydrique et l'insoluble est séparé. Cet insoluble peut être, à la demande, séparé en silice combinée et résidu quartzeux par traitement sodique et insolubilisation de la silice.

Sur la solution d'attaque nous dosons :

- Ca et Mg par complexométrie ou par photométrie d'absorption atomique
- Na et K par photométrie de flamme
- P par colorimétrie au Technicon du bleu de molybdène.

Depuis que nous effectuons le dosage de Ca et Mg par absorption atomique, nous devons charger la solution d'attaque en chlorure de lanthane qui permet de masquer certains ions interférents. Le lanthane n'influe que très peu sur les autres dosages, mais nous avons néanmoins ajouté du lanthane à toutes les solutions étalons:

### BILAN DES ANALYSES

- Les résultats sont donnés sous forme d'éléments : P, K, Ca, Mg, Na, mais tous les résultats sont également calculés en oxydes  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ , ce qui nous permet de faire le total des éléments dosés :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Insoluble HCl} \\ \text{ou Résidu quartzeux} \end{array} + SiO_2 \right\} + P_2O_5 + K_2O + CaO + MgO + Na_2O$$

- Ce total est confronté avec la teneur en cendres :
  - il ne doit jamais être supérieur de plus de 1 unité à la teneur en cendres;
  - il est généralement inférieur aux cendres, ceci étant dû à :
    - des éléments non dosés ( $SO_4^{--}$ )
    - une partie de l'azote restée dans les cendres (nitrate de Ca ?)
    - du carbone charbonneux incomplètement brûlé.

On admet une différence :

- de 15 % (en valeur relative) pour les teneurs en cendres supérieures à 8 %
- de 2 unités pour les teneurs en cendres comprises entre 8 et 5 %
- de 1 unité pour les teneurs en cendres inférieures à 5 %

Planification des opérations de calcination et d'attaque des cendres permettant à un opérateur le rendement de 60 échantillons par semaine (3 séries de 20 échantillons).

	1ère Série	2ième Série	3ième Série
LUNDI	Pesée des prises d'essai Mise à calciner	Calcination du résidu quartzéux et de la silice combinée	Filtration du résidu et traitement éventuel à la soude
MARDI	Pesée des cendres Attaque acide	Prélèvement des poudres mise à l'étuve	Filtration de la silice combinée Calcination du résidu quartzéux
MERCREDI	Filtration du résidu et traitement éventuel à la soude	Pesée des prises d'essai Mise à calciner	Calcination de la silice combinée
JEUDI	Filtration de la silice combinée Calcination du résidu quartzéux	Pesée des cendres Attaque acide	Prélèvement des poudres Mise à l'étuve
VENDREDI	Calcination de la silice combinée	Filtration du résidu Traitement éventuel à la soude	Pesée de la prise d'essai Mise à calciner
SAMEDI	Prélèvement des poudres Mise à l'étuve	Filtration de la silice combinée	Pesée des cendres Attaque acide

DEMANDE D'ANALYSES	Origine :	Accord du Chef de Service		Nombre
	sous prefecture:	nom :	visa:	d'échantillons:

[illegible]



1999

Nombre  
d'échantillons:

**Le Chef de  
Laboratoire:**

[illegible][illegible][illegible][illegible]

Serie	origine	Commence
		Le
Nombre d'échant <sup>ons</sup>	de a	<b>VEGETAUX</b>

Préparation Echant <sup>ons</sup>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
N	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
Cendres	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
Resid. Insol. HCL	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
- Resid. quartz. - SiO <sub>2</sub>	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
P	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
Ca, Mg	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
Na, K	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
S	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T
203	1	R	T	C	2	R	T	C	3	R	T	C	4	R	T	C	5	R	T	C	6	R	T	C	7	R	T	C	8	R	T

## CHAPITRE I

---

Azoto total.

---

Minéralisation de Kjeldahl  
et colorimétrie au Technicon  
du bleu d'indophénol.

GENERALITES	VEGETAUX
	N TOTAL

## PRINCIPE

Après réduction de 24 h. par le réactif sulfo-phénique, minéralisation classique de Kjeldahl : attaque à l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur au sulfate de cuivre - sélénium, permettant de transformer tout l'azote en sulfate d'ammonium. L'adjonction de sulfate de potassium permet d'augmenter la température de réaction.

La solution est ensuite diluée, amenée à volume connu et filtrée sur sec.

On réalise alors sur l'autoanalyseur Technicon la réaction de Berthelot : formation de bleu d'indo-phénol par fixation d'un azote sur 2 noyaux de phénol, sous l'action de l'hypochlorite de sodium. Le nitroprussiate de sodium est utilisé pour augmenter la sensibilité de la réaction.

PRECISION            0,005 %

## REPETABILITE

16 échantillons de teneurs en azote comprises entre 1 et 3 % ont été analysés 4 fois à plusieurs mois d'intervalle, par des opérateurs différents. des 64 chiffres obtenus, on a tiré l'écart-type  $\pm 0,13$

## RENDEMENT

Un opérateur effectue 120 minéralisations par semaine. Le temps d'utilisation du Technicon est alors de 8 h. par semaine.

## PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DOSAGES

<u>Produits</u>	Phénol	1 kg 320
	Sulfate de cuivre	120 g.
	Sulfate de potassium	1 kg 200
	Sélénium	60 g.
	Acide sulfurique	21 kg
	Soude caustique	0 kg 825

Citrate de sodium 0 kg925

<sup>1</sup>artrate de Sodium 2 kg780

Nitroprussiate de Sodium 6 g.

Hypochlorite de sodium à 10° 0,200 l.

papier durci filtre Ø 90 mm ..1100

rouleau distributeur parafilm (l.=5 cm) 1/5 de "dispenser"

Matériel 100 fioles d'attaque forme poire de 50 cc

1 doseur heron de 2 cc

1 " " 10 cc

100 entonnoirs de verre tige courte Ø 35 MM

50 entonnoirs " " " Ø 55 mm

0 kg 20<sup>0</sup> billes de verre Ø 2 mm

170 tubes à essai 18 x 180

5,5 tubes de pompe Technicon

10 godets de 2 cc

1/3 de rouleau de papier enregistreur

PREPARATION DES SOLUTIONS	VEGETAUX
	N Total

### ATTENTION

Pour l'attaque des échantillons et la préparation des réactifs, on utilise fréquemment de l'acide sulfurique. Vérifier au moment d'entamer une nouvelle bouteille que l'acide est parfaitement incolore ; s'il était coloré en jaune ou brun, même très légèrement, refuser le flacon et le signaler au Chef de Laboratoire.

### CATALYSEUR

Peser, dans un plateau émaillé de 30 x 40 cm,

- sulfate de cuivre 90 g.
- sulfate de potassium 900 g
- selenium 45 g

bien mélanger ces poudres avec une spatule; puis passer le mélange, par petites portions, dans un mortier de porcelaine et le broyer jusqu'à ce qu'il passe entièrement à travers un tamis de 0,200 mm.

Lorsque cette opération est terminée, le catalyseur est placé dans un bocal de 1 l. et fixé sur un agitateur rotatif. Le laisser à agitation pendant 4 h.

Noter sur le bocal la date de préparation et effectuer, avec ce catalyseur, 3 essais à blanc que l'on joindra à la prochaine série d'azote.

N.B. les plateaux, mortiers et tamis sont exclusivement réservés à cet usage. Ils sont soigneusement lavés et rangés après chaque opération.

### SOLUTION COMPLEXANTE

Dans un becher de 400 cc, peser 40 g de soude caustique en pastilles. Placer un agitateur de verre de gros diamètre dans le becher et ajouter 200 cc d'eau bidistillée en agitant sans arrêt

jusqu'à ce que toute la soude soit dissoute. Laisser refroidir.

- Dans un becher de 600 cc, peser 100 g de citrate de sodium et 300 g de tartrate de sodium; dissoudre avec environ 500 cc d'eau bidistillée.

- Réunir les 2 solutions dans un ballon jaugé de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### PHENATE DE SODIUM

- Peser 60 g de soude caustique en pastilles dans un becher de 2 l. Ajouter 0,800 l d'eau bidistillée en agitant constamment ( pour éviter que les pastilles collent qu fond du becher) jusqu'à dissolution complète.

- Peser 89 g de phénol ( acide phénique) et les faire dissoudre dans 200 cc d'eau bidistillée.

- Réunir ces 2 solutions dans un flacon en plastique, conservé au réfrigérateur.

#### NITROPRUSSATE DE sodium

- Peser 4 g de nitroprussiate de sodium dans un becher de 400cc Faire dissoudre à l'eau bidistillée, passer en ballon jaugé de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée.

#### HYPOCHLORITE DE SODIUM

- Mesurer 50 cc de solution d'hypochlorite à 10° chlorométrique. Les placer en ballon jaugé de 1 l. et compléter avec de l'eau bidistillée. Conserver cette solution au réfrigérateur en flacon de verre jaune.

#### ACIDE SULFURIQUE 12,5 %

- Mesurer 3,500 l d'eau bidistillée dans un becher de 5 l. placé dans un bain refroidisseur.

- Ajouter, lentement et en agitant sans arrêt, 500 cc d'acide sulfurique concentré.

- Laisser bien refroidir.

#### SOLUTION DE DILUTION

Prendre 4 matras de 300 cc, placer dans chacun :

20 cc d'acide sulfo-phénique

10 g de catalyseur

50 cc d'acide sulfurique



.../...

Placer les matras sur une rampe, boucher avec de petits entonnoirs de Ø 35 mm et attaquer jusqu'à obtenir une solution bien limpide.

Laisser refroidir, ajouter progressivement 100 cc d'eau bidistillée ( en agitant le matras ). Laisser refroidir à nouveau puis transvaser le contenu des 4 matras dans une fiole jaugée de 2 l. Compléter le volume avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

#### REACTION SULFO-PHENIQUE

Peser 50 g de Phénol pur (acide phénique) dans un becher de 400 cc. Ajouter 200 cc d'acide sulfurique concentré et faire dissoudre sans chauffer.

Conserver en flacon de verre jaune.

!MODE OPERATOIRE	!VEGETAUX
	N TOTAL

## I SECHAGE

Verser la totalité du tube d'échantillon dans un plateau de plastique. Mélanger soigneusement puis étaler. Prélever par points, sur toute l'épaisseur de la couche, en suivant diagonales et médianes, un échantillon de 5 g environ qui est placé dans une capsule de porcelaine.

Les capsules sont ensuite placées dans l'étuve à 105° durant 24h. Mettre également à l'étuve le nombre de matras de 50 cc nécessaire.

## II REDUCTION

Après séchage, les capsules sont sorties de l'étuve et placées dans un dessiccateur. Laisser refroidir 1/2 h.

Peser 0,5 g de poudre végétale et la placer dans un matras de 50 cc bien sec et numéroté.

Ajouter, à la burette, dans chaque matras, 2 cc de réactif sulfo-phéniqué. Ajouter 8, à 10 billes de verre, bien agiter pour humecter toute la matière végétale et boucher d'un petit entonnoir. Les matras placés dans des portoirs, laisser réduire 24 h à température ambiante.

## III MINERALISATION

- Peser dans chaque matras 1 g de catalyseur
- Ajouter dans chacun, avec une burette, 10 cc d'acide sulfurique concentré.
- bien agiter pour mélanger la poudre et les réactifs.
- placer sur une rampe d'attaque et chauffer très progressivement jusqu'à apparition des vapeurs blanches sulfuriques.
- régler le chauffage de façon telle que l'on ait d'abondantes vapeurs blanches mais qu'elles n'échappent pas du col du matras, leur condensation devant être complète sur les parois du col et de l'entonnoir.

- l'attaque convenablement menée dure 3 à 4 h. La solution doit alors être parfaitement limpide. Il ne doit pas y avoir de dépôts noirâtres sur les parois du col du matras.

- laisser bien refroidir; puis verser lentement et en agitant constamment environ 25 cc d'eau bidistillée dans le matras. Laisser refroidir à nouveau en rebouchant le matras avec le petit entonnoir

#### IV FILTRATION

Quand tout est bien refroidi, rincer les parois de l'entonnoir, celles du col et transvaser dans des fioles jaugées de 50 cc en utilisant un entonnoir dont la douille soit suffisamment étroite pour arrêter les billes de verre. Bien rincer et compléter le volume avec de l'eau bidistillée. bien agiter.

Filtrer sur sec en utilisant un papier durci (gris) Ø 90mm et en recevant la solution dans un tube à essai de 18x180. (entonnoir et tube bien secs).

Lorsque les 10 premiers centimètres cubes se sont écoulés, jeter la solution filtrée (rinçage de l'entonnoir et du tube) puis continuer la filtration jusqu'à ce que le tube soit rempli à 1,5 cm environ du bord. Obturer le tube avec un morceau de "Parafilm" et jeter la solution restant.

Noter sur les tubes les numéros de Laboratoire.

#### V. COLORIMETRIE

Les solutions sont prêtes pour le passage au Technicon.

Se référer aux indications portées sur le côté de la feuille d'analyses.

GAMME d'ETALONNAGE	VEGETAUX
N Total Colorimétrie au Technicon	

La gamme se prépare à partir de

- Solution de dilution (cf Préparation des solutions)
- Solution étalon " pour dosage de N dans les végétaux " à 10 mg de N par CC

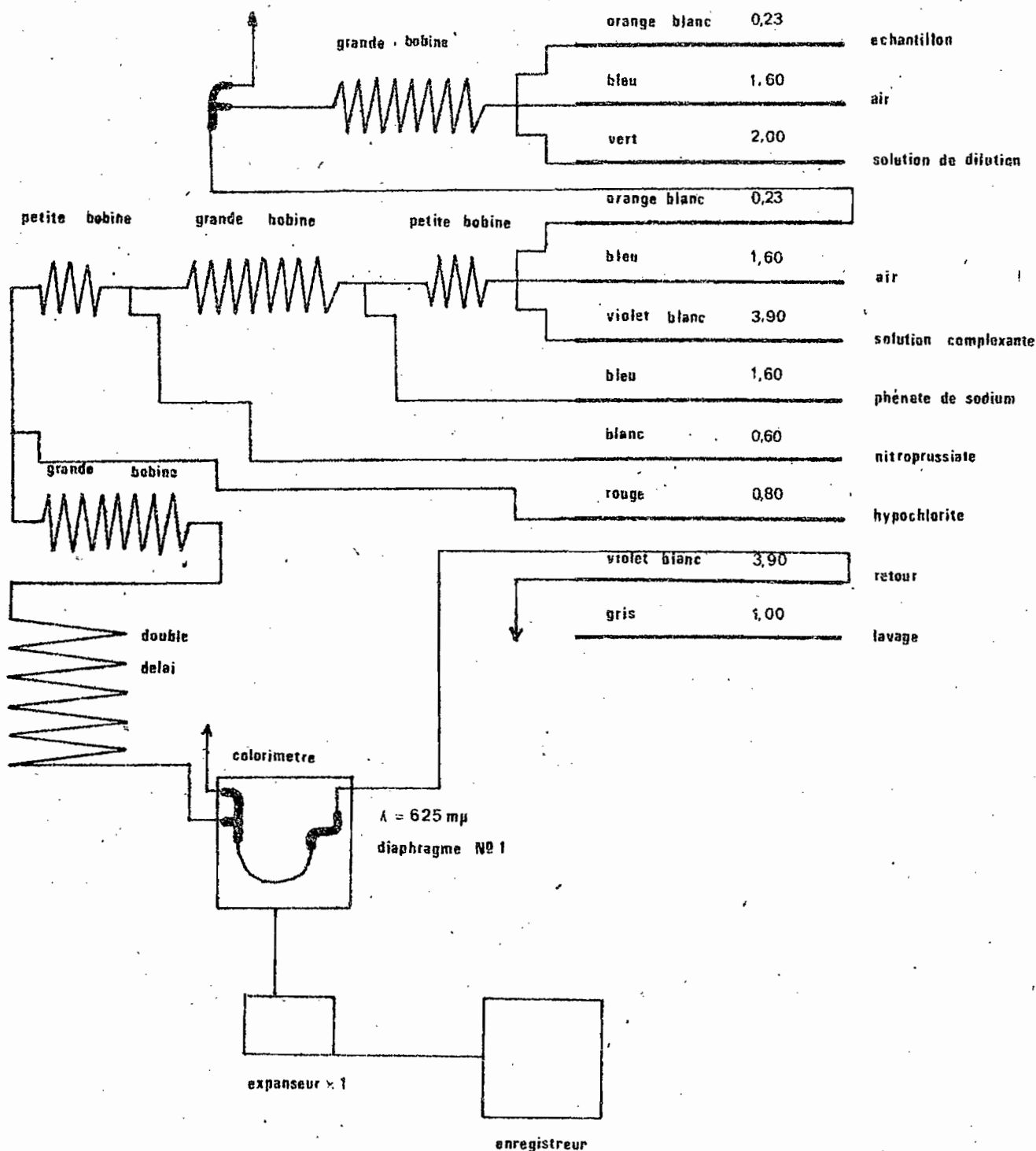
Préparer 2 fioles jaugées de 1000 cc

6 fioles jaugées de 500 cc

Suivre les indications du tableau suivant :

Teneur $\gamma$ /cc	Volume de la fiole jaugée cc	Solution étalon 10 mg/cc cc	Solution de dilution compléter le volume à cc
0	1000 cc	0	1000
20	500	1	500
50	500	2,5	500
100	500	5	500
200	500	10	500
300	500	15	500
400	500	20	500
500	1000	50	1000

N.B. L'acidité de la gamme semble plus faible que celle des échantillons car on a tenu compte de la quantité d'acide sulfurique consommée par l'oxydation de la matière végétale.





## CHAPITRE II

---

### Teneur en Cendres

---

Par calcination à 500°  
sous courant d'air sur-oxygéné.

GENERALITES	VEGETAUX
	Teneur en Cendres

### PRINCIPE

Les échantillons sont calcinés à 500°, à cette température, l'on ne risque pas de perte de phosphore.

Il est nécessaire d'aider la combustion par le renouvellement constant de l'atmosphère du four et même, durant les 2 premières heures, par un appoint d'oxygène. Pour cela nous avons réalisé le montage suivant :

une pompe centrifuge à liquide (modèle de machine à laver) souffle un léger courant d'air qui est dirigé, par un tube de quartz, sur la voute du four. Pendant les 2 premières heures une tubulure amène de l'oxygène (réglé à 50 l/h) dans l'aspiration de la pompe.

Un système de pendules met en route le chauffage et le débit d'oxygène à 16 h. L'oxygène est ensuite arrêté à 18 h (ou plus tard si on calcine des matières plus difficiles à brûler, telles que le latex par exemple). Le four est ensuite arrêté à 5 h du matin.

Ceci permet de placer les nacelles au four en cours de journée et de les retirer le matin à bonne température (250° environ).

La ventilation suroxygénée permet d'obtenir des cendres bien blanches, en évitant la formation de résidu charbonneux qui pourrait, lors de l'attaque acide, retenir des éléments minéraux.

### REPETABILITE

20 échantillons de teneurs voisines ont été analysés 5 fois à des jours différents et par 2 manipulateurs différents. Les résultats obtenus ont été divisés en 2 groupes de teneurs inférieures et supérieures à 10 %.

- 11 échantillons de teneurs comprises entre 5,59 et 9,55 %  
(soit 55 chiffres) ont donné un écart-type de  $\pm 0,29 \%$
- 9 échantillons de teneurs comprises entre 10,07 et 20,34 %  
(soit 45 chiffres) ont donné un écart-type de  $\pm 0,36 \%$

### RENDEMENT

Il est limité à 20 échantillons par journée de calcination (à cause du traitement des cendres et des dosages qui en découlent).

### MATERIEL NECESSAIRE POUR 1000 DETERMINATIONS A CETTE CADENCE

45 Nacelles de silice translucide 35 x 45 x 15  
100 Béchers de 5 cc (pour prélèvements) - 0,7 bouteille d'O<sub>2</sub> (8m<sup>3</sup>)



MODE OPERATOIRE	VEGETAUX
	Cendres

## I PRELEVEMENT - SECHAGE

- Préparer de petits béciers de 5 cc, sec, portant les numéros des échantillons.
- Etaler sur un plateau la totalité de l'échantillon contenu dans le tube. Mélanger soigneusement à la spatule en écrasant les agglomérats.
- Prélever, par points sur toute l'épaisseur de la couche en suivant les diagonales et les médianes, suffisamment d'échantillon pour remplir le bécier (environ 2,5 g d'échantillon).
- Regrouper les béciers dans un plateau métallique et placer dans l'étuve à 105° où ils resteront jusqu'au lendemain. Noter dates et heures sur la feuille d'analyse.
- Mettre également dans l'étuve une série de nacelles de quartz.

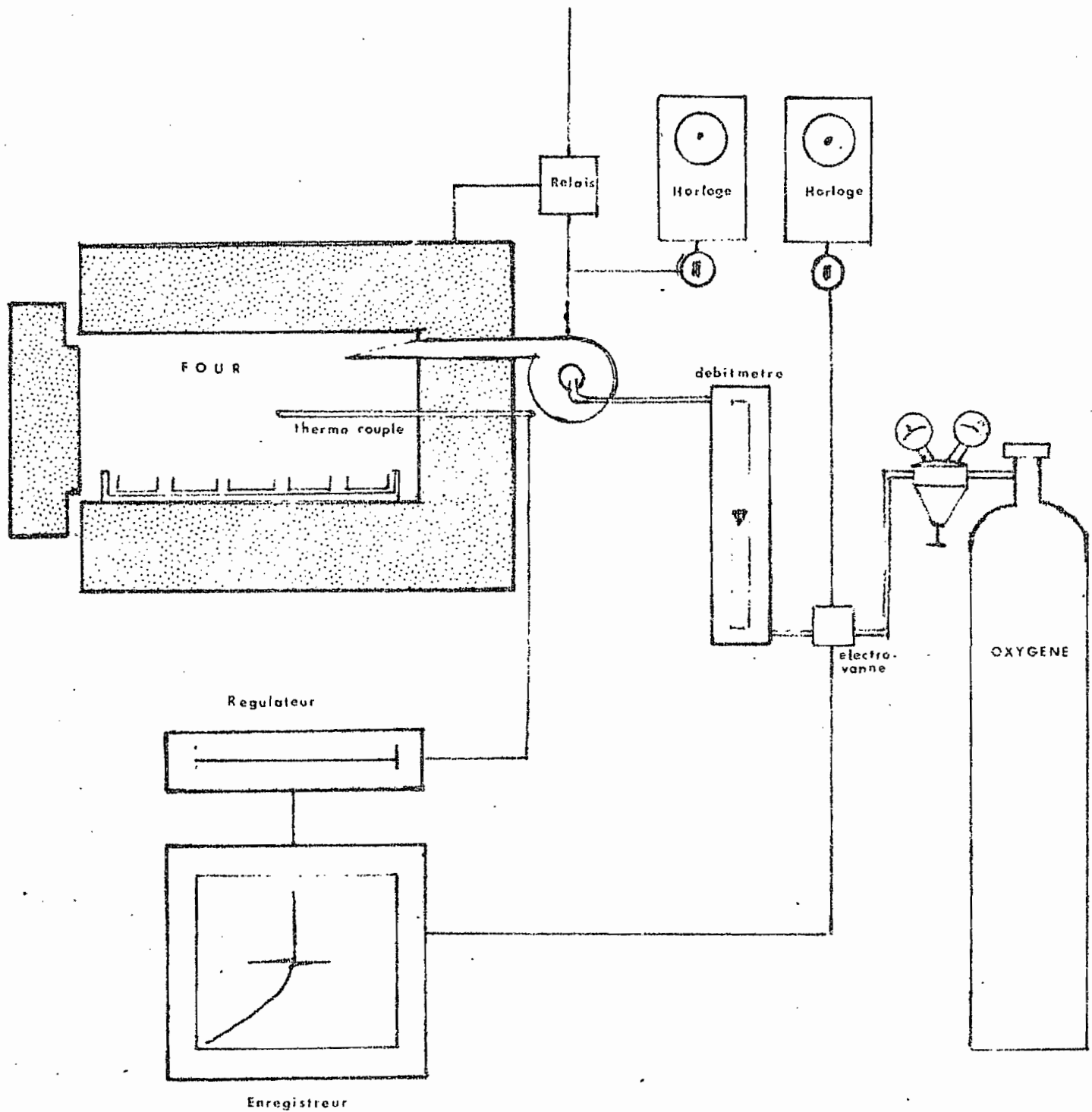
## II PESEE DE LA PRISE D'ESSAI

- Sortir les échantillons de l'étuve, les placer dans un dessicateur et laisser refroidir 1/2 heure. Préparer une série de nacelles séchées à l'étuve et refroidies de la même façon. Porter les numéros sur la feuille d'analyse, tarer la 1ère nacelle, puis y peser 1 g d'échantillon. Opérer ainsi pour tous les échantillons puis remettre les béciers à l'étuve.

## III CALCINATION

- Disposer les nacelles dans le plateau métallique et glisser celui-ci dans le four à calcination.
- Ne pas refermer entièrement la porte du four, la laisser très légèrement entrebâillée.
- Enclancher le four en abaissant le bouton placé sous sa pendule.
- Mettre en route le ventilateur de la pièce.
- Enclancher l'oxygène en abaissant l'interrupteur placé sous la pendule.
- Vérifier le réglage du débit d'oxygène (pour cela enclancher la pendule en pressant sur le bouton vert, si nécessaire, régler le détendeur pour avoir un débit de 50 l/h). Quand cela est obtenu, presser le bouton rouge de la pendule.

- Ceci étant fait, le four se mettra automatiquement en route à 16 heures et s'arrêtera à 5 heures du matin. L'oxygène sera admis de 16 h à 18 h. Si d'autres temps d'oxygénation ou de calcination étaient prévus sur la feuille de travail, demander au chef de laboratoire une modification des réglages.
- Le lendemain à 7 h 30 les nacelles seront à 250° environ. Arrêter le ventilateur de la salle, sortir les nacelles du four et les placer dans un dessicateur. Laisser refroidir 1/2 heure puis peser.
- La pesée effectuée, replacer les nacelles dans le dessicateur pour les amener à la salle d'attaque où aura lieu la reprise des cendres.
- Détacher la bande de papier de l'enregistreur du four. Grâce à l'échelle placée en bas de la feuille de travail vérifier que le temps de chauffe (longueur totale du tracé) et le temps d'oxygénation (entre le début du tracé et le trait vertical en cours d'enregistrement) correspondent bien aux prévisions. Agrafer le tracé à la feuille de travail.



# Végétaux

Nom .....

Visa: .....

Le .....

Cendres

(calcination à 500°)

Commencé

le .....

Terminé

le .....

Vérifié

(visa) .....

Relevé  
d'activité



Nombre

d'Echant<sup>ons</sup> : .....

N° Labo	Séchage 105°	Prise d'essai				Calcination			Calculs			Observations
		N° nacelle	Tare nacelle en g. (a)	Prise d'essai en g	poide, en g nacelle + prise d'essai (b)	Oxygène	Chaufrage	poide, en g après calcination (c)	b-a = d	c-a = e	$\frac{e \times 100}{d}$ = % cendres	
022	du ..... à ..... h					de ..... h ..... à ..... h	du ..... h ..... à ..... h					coller au dos de cette feuille le tracé d'enregistreur du four.
	.....					.....	.....					
	.....					.....	.....					
	.....					.....	.....					
	.....					.....	.....					
	.....					.....	.....					
	.....					.....	.....					
	.....					.....	.....					
	.....					.....	.....					
	.....					.....	.....					
blanc	du ..... à ..... h					de ..... h ..... à ..... h	du ..... h ..... à ..... h					

Echelle tracée en h. 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

### CHAPITRE III

---



- Résidu insoluble HCl
- $\text{SiO}^2$
- Résidu quartzeux (sable entraîné, poussières)

GENERALITES	VEGETAUX
	Résidu Insoluble HCl
	SiO <sup>2</sup> - Résidu Quartzueux

## PRINCIPE

Ces déterminations sont effectuées sur les cendres obtenues par calcination à 500°. Ces cendres sont attaquées à l'acide chlorhydrique dilué, puis la solution est évaporée. Une 2ième évaporation est effectuée en présence d'acide chlorhydrique concentré pour insolubiliser la totalité de la silice.

Selon la demande, nous pouvons :

- Déterminer la totalité du résidu insoluble à l'acide chlorhydrique
- déterminer séparément : la silice "combinée" où a l'état amorphe dans la plante ; le quartz, et les débris de roches difficilement attaquables.

Les cendres végétales sont attaquées par de l'acide chlorhydrique dilué, l'attaque est ensuite évaporée à sec. Une 2ième évaporation à sec est effectuée en présence d'acide chlorhydrique concentré pour bien insolubiliser la silice.

Le résidu, repris à l'acide chlorhydrique dilué, est filtré et abondamment lavé. On obtient ainsi le "Résidu insoluble HCl" que l'on peut alors calciner et peser. La solution amenée à un volume de 200 cc servira aux déterminations de P, Ca, Mg, Na, K.

Si l'on désire effectuer la séparation des 2 formes de silice :

Après lavage du résidu insoluble et séparation de la solution destinée aux dosages de P et de Bases, le résidu est traité sur filtre par une solution chaude de soude caustique à 2 % qui dissout la silice gélatineuse et laisse le quartz intact. Le filtre est ensuite lavé pour être débarrassé de toute trace de soude puis calciné et pesé : cela donnera le "Résidu Quartzueux".

La solution sodique est acidifiée à l'acide chlorhydrique puis évaporée à sec. Une 2ième évaporation en présence d'acide chlorhydrique concentré est destinée à parfaire l'insolubilisation de SiO<sup>2</sup>. Ensuite on filtre, lave, calcine et pèse "SiO<sup>2</sup>".

N.B. Les produits de ces diverses calcinations sont, après la pesée, placés dans de petits flacons et remis au Chef de Laboratoire

qui les examine au microscope pour contrôler le sérieux du lavage. Ces résidus peuvent être, sur demande, donnés ensuite aux personnes intéressées.

### PRECISION

Dans nos conditions opératoires habituelles, la précision de chacune de ces 3 déterminations est de 0,15 %

### REPETABILITE

20 échantillons de teneurs voisines ont été attaqués 4 fois et traités pour la détermination du résidu quartzeux et de la silice combinée.

Nous avons obtenu :

- Résidu Insoluble HCl : cette détermination n'a pas été faite, mais on peut lui attribuer un écart-type au plus égal à celui que nous avons observé pour le résidu quartzeux. En fait, il doit être inférieur.
- Résidu Quartzeux : Les 69 chiffres obtenus sur des teneurs très diverses, allant de 1 à 14 % font apparaître un écart-type de  $\pm 0,40$
- SiO<sup>2</sup> Combinée : Les 20 échantillons examinés ont des teneurs comprises entre 1 et 4 %; l'écart-type observé est  $\pm 0,28$ .

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 60 opérations complètes par semaine:  
- Calcination - Attaque acide - Séparation des 2 formes de Silice (cf. tableau de planning en tête de chapitre).

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 ANALYSES A CETTE CADENCE

Matériel (pour détermination du résidu insoluble HCl)

45 béchers forme basse 100 cc  
25 verres de montre  $\varnothing$  55 mm  
24 entonnoirs polyéthylène  $\varnothing$  55 mm  
25 ballons jaugés de 200 cc  
1 éprouvette graduée de 10 cc  
230 flacons polyéthylène de 250 cc  
12 portoirs bois pour flacons de 250 cc  
30 creusets de silice h : 40 mm  $\varnothing$  : 35 mm  
En plus, dans le cas de séparation Résidu Quartzeux et SiO<sup>2</sup> combinée

50 capsules porcelaine fond plat à bec  $\varnothing$  80 mm  
30 creusets silice h : 40 mm  $\varnothing$  : 35 mm  
4 béchers polyéthylène de 250 cc  
1 éprouvette graduée de 5 cc eb polyéthylène

Produits (pour détermination du résidu insoluble HCl)

33 l acide chlorhydrique  
1100 filtres  $\varnothing$  90 mm réf. 589/3 Schleicher et Schüll  
1,2 Kg d'oxyde de Lanthane (qualité optique)

En plus, dans le cas de séparation Résidu Quartzeux/SiO<sup>2</sup> combinée

700 g soude caustique en pastilles  
20 l acide chlorhydrique  
1100 filtres  $\varnothing$  90 mm réf. 1506 Schleicher & Schüll  
0,1 g phénolphtaléine.

PREPARATION DES SOLUTIONS	VEGETAUX
	Résidu insoluble HCl SiO <sub>2</sub> Résidu quartzeux

### SOUDE CAUSTIQUE à 2%

- Peser 20 g de soude caustique dans un becher de 1 l. en matière plastique .
- Mesurer, dans une éprouvette, 1 l. d'eau permutée.
- Verser lentement l'eau dans le becher en agitant constamment avec une baguette de plastique.
- Quand la solution est terminée, la passer en flacon de matière plastique .

### SOLUTION DE LANTHANE à 100 g/l de La<sup>+++</sup> en milieu HCl 1%

- Sécher à l'étuve à 105° de l'oxyde de lanthane (qualité optique)
- Peser 117,26 g. d'oxyde de lanthane dans un becher de 600 cc. Recouvrir d'un verre de montre.
- Dans une éprouvette de 250 cc, mesurer 223 cc d'acide chlorhydrique concentré à 32 % (D = 1,16 ).
- A froid, introduire lentement environ 5 cc par l'orifice libre entre le bec du becher et le verre de montre ( se placer sous une hotte ). La réaction est très violente. Quand elle est calmée, introduire une nouvelle portion d'acide, agiter et attendre à nouveau. Renouveler l'opération jusqu'à avoir consommé tout l'acide. La dissolution doit être complète.
- Laisser refroidir, passer en fiole jaugée de 1 l., compléter avec de l'eau permutée, bien agiter. Filtrer sur papier sans cendres.



MODE OPERATOIRE	VEGETAUX
	Résidu insoluble HCl
	SiO <sub>2</sub>
	Résidu quartzeux

Les opérations suivantes se déroulent sur les cendres de végétaux précédemment obtenues et toujours contenues dans les nacelles où a eu lieu la calcination.

### I ATTAQUE

- Préparer une série de béchers de 100 cc numérotés.
- Régler une plaque chauffante à la graduation 50 du simmer-stat et, si nécessaire, la recouvrir d'une plaque d'amiante.
- Reprendre les cendres par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Chauffer légèrement sur la plaque et passer la solution dans le bécher correspondant; rincer d'un jet de pissette.
- Ajouter une 2ième fois de l'acide chlorhydrique (2 à 3 cc) dans la nacelle. Chauffer quelques minutes et passer la solution dans le bécher. Effectuer une 3ième opération si nécessaire.
- A la dernière opération, bien frotter le fond et la paroi de la nacelle avec l'extrémité d'un agitateur garni d'un doigt de caoutchouc. Bien rincer à la pissette et réunir le tout dans le bécher de 100 cc.
- Placer les béchers sur un bain sable et évaporer à sec jusqu'à ne plus percevoir l'odeur d'acide chlorhydrique.
- Après évaporation, opérer une 2ième attaque avec 5 cc d'acide chlorhydrique concentré et aller à sec à la même façon.

### II FILTRATION DU "RESIDU INSOLUBLE CHLORHYDRIQUE"

- Reprendre par 10 cc d'acide chlorhydrique à 10%. Chauffer au bain sable pour redissoudre les sels puis filtrer sur entonnoir plastique (Ø 55 mm), les solutions étant recueillies dans des ballons de 200 cc.

Papier utilisé (Ø 90 mm) :

Si la séparation Résidu Quartzeux/Silice combinée est demandée, prendre des filtres durcis bande grise (Durieux) ou 1506 (Schleicher et Schüll).

Si cette séparation n'est pas demandée (insoluble HCl), utiliser des filtres bande bleue (Durieux) ou 589/3 (Schleicher et Schüll).

- Laver 5 fois avec de l'acide chlorhydrique à 2% très chaud, dans le bécher, puis passer le résidu sur le papier et laver 3 fois encore. Après refroidissement, ajouter 10 cc exactement mesurés (distributeur Fischer ou pipette) de solution de Lanthane à 100 g/l de La<sup>+++</sup>. Compléter ensuite au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter puis transférer en flacons plastiques portant le numéro de l'échantillon.

Si la séparation " Résidu Quartzueux/SiO<sup>2</sup> combinée n'est pas demandée

- Les papiers filtres sont placés dans des nacelles numérotées, séchés une nuit à l'étuve à 105 °, puis calcinés à 1000 °.
- Après refroidissement, la nacelle + l'insoluble Hcl sont pesés ( colonne G de la feuille d'analyse), puis le résidu est vidé, l'intérieur de la nacelle nettoyé au pinceau et l'on tare la nacelle vide ( colonne f) de la feuille d'analyse.

III Si la séparation " Résidu Quartzueux/SiO<sup>2</sup> combinée est demandée

- Pendant la filtration et le lavage du "Résidu insoluble chlorhydrique" décrits ci-dessus, mettre à chauffer, au bain marie des bechers plastique contenant une solution de soude caustique à 2% ( 650 cc pour une série de 20 échantillons).
- Après le dernier lavage du paragraphe ci-dessus, laisser égoutter les entonnoirs, enlever les ballons jaugés de 200 cc et les remplacer par des capsules de porcelaine à fond plat de Ø 80 mm
- Opérer très rapidement pour que le filtre n'ait pas le temps de sécher.
- Laver alors, par petites portions de 5 cc (mesurées avec une éprouvette en plastique) de solution de soude caustique chaude, en mouillant bien le haut du papier et en laissant à chaque fois s'écouler la totalité du liquide avant l'opération suivante.
- Quand 6 lavages ont été ainsi effectués ( 30 cc de soude ), laver 5 fois avec de l'acide chlorhydrique à 2 % très chaud .

Vérifier après le 5 ième lavage que la totalité de la soude a été éliminé ( test à la flamme ) .

- Les papiers filtres sont placés dans des nacelles, séchés une nuit à l'étuve à 105°, puis calcinés à 1000°.
- Après refroidissement, peser la nacelle + quartz ( colonne "i" de la feuille d'analyse). La vider ensuite, bien nettoyer l'intérieur au pinceau et peser la nacelle vide (colonne "h" de la feuille d'analyse).

IV INSOLUBILISATION ET FILTRATION DE LA SILICE COMBINÉE

- La solution récupérée dans les capsules est additionnée de 2 gouttes de phenolphtleïne. Neutraliser en ajoutant goutte à goutte, et en agitant constamment, de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à disparition de la teinte rose.
- Ajouter alors 2 cc d'acide chlorhydrique concentré et évaporer à sec, au bain marie jusqu'à ne plus percevoir l'odeur d'acide chlorhydrique.
- Reprendre alors par 5 cc d'acide chlorhydrique. Bien malaxer le résidu avec l'agitateur pour tout imprégner d'acide et chauffer pour aller à sec une 2ième fois jusqu'à ne plus percevoir l'odeur d'acide chlrydrique.
- Reprendre alors par 20 cc d'acide chlorhydrique à 5%. Chauffer au bain marie en agitant de temps à autre pour bien redissoudre les chlorures.

- Quand tous les cristaux ont disparu, filtrer sur papier bande bleue de 90 mm, en lavant avec de l'acide chlorhydrique à 2% très chaud.
- Laver par décantation 5 fois dans la capsule, faire passer le résidu sur le papier et laver encore 3 fois de plus sur filtre.
- Avec un petit morceau de papier filtre, essuyer soigneusement les parois de la capsule et l'agitateur pour en détacher toute trace de silice gélatineuse, placer le petit bout de papier filtre dans l'entonnoir.
- Le filtre est alors placé dans une nacelle, séché une nuit à l'étuve à 105° puis calciné à 1000°.
- Après refroidissement, peser la nacelle +  $\text{SiO}_2$  (colonne "k" de la feuille d'analyse); la vider ensuite de son résidu, nettoyer l'intérieur au pinceau, et peser la nacelle vide (tare, colonne "j" de la feuille d'analyse).

N.B. Dans tous les cas les divers résidus

- insoluble HCl
- résidu quartzeux
- $\text{SiO}_2$  combinée

sont placés dans de petits flacons de verre numérotés, accompagnés d'une fiche d'examen, ils sont remis au chef de laboratoire pour vérification au microscope.

Residu insoluble HCl  
SiO<sub>2</sub>  
Residu Quartzeux

Commence

## Termine

Verifie

Polarski

Nombre  
d'Echant<sup>ons</sup> :

18

10

(Visa)

of activity

[illegible]

La valeur de (Prise d'essai) utilisée dans les colonnes de calcul est à relever sur la feuille "Cendres".

A-93



## CHAPITRE **IV**

---

P.

---

Par colorimétrie du bleu de molybdène  
à l'autoanalyseur.

GENERALITES	VEGETAUX
	P Colorimétrie au Technicon

### PRINCIPE

Formation du complexe phosphomolybdique en milieu sulfurique 1,65 N et réduction par l'acide ascorbique à 85°. La colorimétrie est ensuite effectuée à 660 m/μ. Nous envisageons de nous équiper en filtres permettant la colorimétrie à 830 m/μ qui, d'après Charlot, donnerait de meilleurs résultats en supprimant le risque d'interférence du à la réduction de l'excès de réactif.

PRECISION Dans les conditions habituelles d'attaque 0,004 %.

### REPETABILITE

20 échantillons ont été analysés 7 fois à des jours différents. Pour des teneurs comprises entre 0,104% et 0,240%, nous avons observé un écart-type de  $\pm 0,014 \%$

### RENDEMENT

40 échantillons à 1'heure.

### MODE OPERATOIRE

Toutes indications et tous réglages sont indiqués en marge de la feuille de travail.

### PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 Echantillons

<u>Produits</u>	2 l. acide chlorhydrique
	1,5l. acide sulfurique
	75 g. molybdate d'ammonium
	50 g. acide ascorbique
<u>Matériel</u>	8 tubes de pompe Technicon
	10 godets de 2 cc
	0,6 rouleau de papier enregistreur
	0,2 bloc de papier millimétré

! PREPARATION DES SOLUTIONS !	! V E G E T A U X !
	! Phosphore !
	! colorimétrie du bleu !
	! de molybdène !

#### SOLUTION DE LAVAGE

Dans un bécher de 5 l placer 3,760 l d'eau permutée mesurés à l'éprouvette, puis 200 cc de solution de Lanthane à 100 g/l, mesurés avec une éprouvette de 250 cc et enfin 38 cc d'acide chlorhydrique mesurés avec une éprouvette de 50 cc. Bien agiter, conserver en flacon plastique.

#### ACIDE SULFURIQUE 1,65 N

Mesurer, avec une éprouvette, 1,910 l d'eau permutée, les placer dans un bécher de 3 l. Verser dedans, en agitant constamment, 92 cc d'acide sulfurique concentré, mesurés avec une éprouvette de 100 cc. Laisser refroidir. Conserver en flacon de plastique.

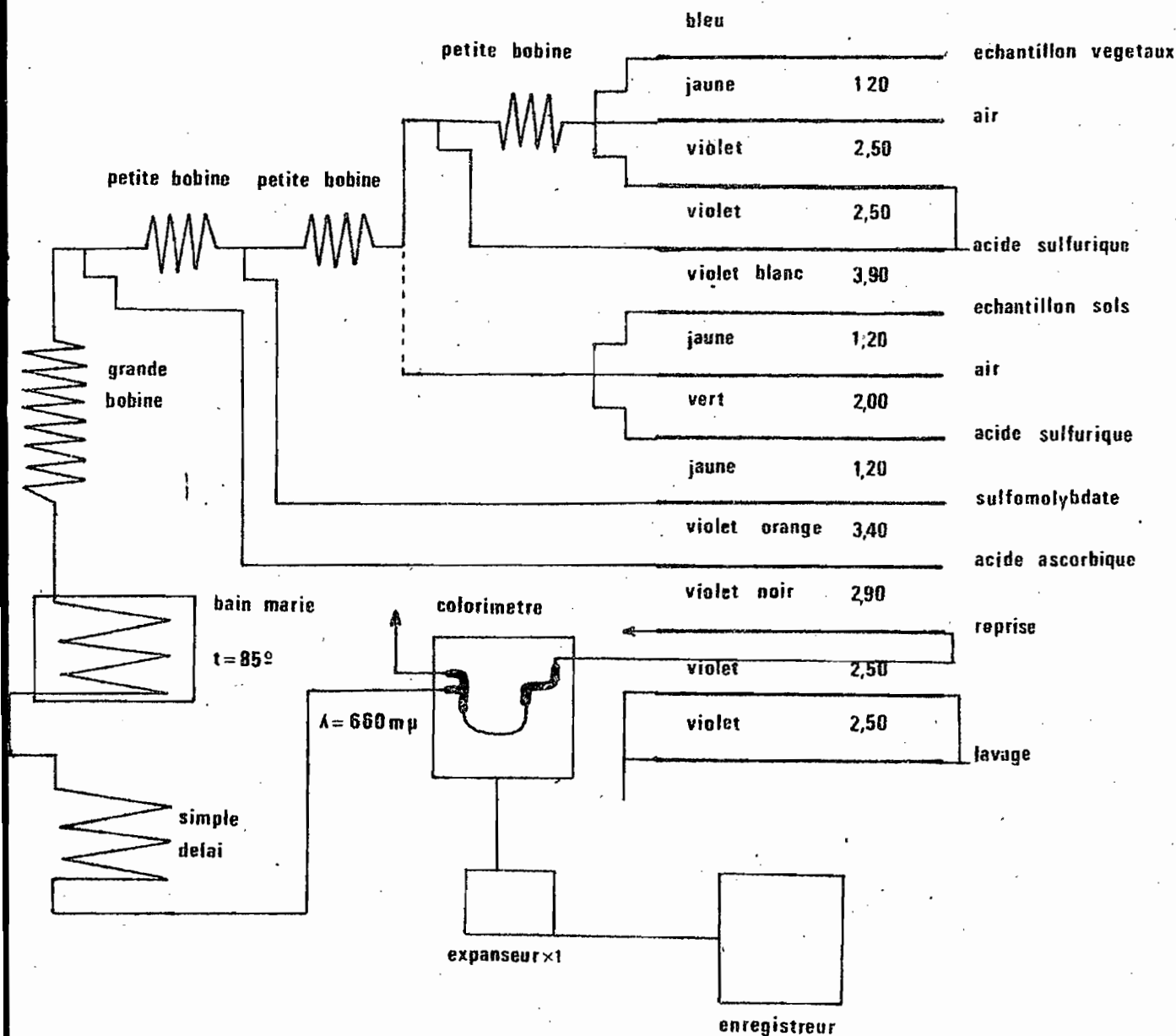
#### REACTIF SULFO-MOLYBDIQUE

Peser 25 g de molybdate d'ammonium dans un bécher de 400 cc. Ajouter 200 cc d'eau permutée, faire dissoudre. Préparer dans un 2e bécher 300 cc d'eau permutée dans lesquels on ajoute lentement, et en agitant constamment, 280 cc d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir. Joindre les 2 solutions dans un ballon jaugé de 1 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Conserver en flacon de plastique.

#### ACIDE ASCORBIQUE

Dans un bécher de 400 cc, peser 10 g d'acide ascorbique. Faire dissoudre à l'eau permutée. Passer en fiole jaugée de 1 l. Compléter avec de l'eau permutée. Bien agiter. Conserver en flacon de plastique.





GAMME D'ETALONNAGE	V E G E T A U X
	P Colorimétrie du bleu de molybdène

On part de la solution étalon à 1 mg de  $P^{205}/cm^3$  mesurée avec une burette graduée au 1/20e  
de la solution de Lanthane à 100g/l de  $La^{+++}$  mesurée avec une éprouvette de 50 cc  
d'une solution d'acide chlorhydrique au 1/4 mesurée avec une éprouvette graduée de 50 cc.

Les dilutions sont faites à l'eau permutée.

Préparer 7 fioles jaugées de 500 cc et deux de 1000 cc.

TENEUR γ/cc P	VOLUME FIO- LE JAUGEE (cc)	SOLUTION A 1mg/cc $P^{205}$ (cc)	SOLUTION $La^{+++}$ (cc)	HCl 1/4 (cc)
30	1000	68,70	50	40
25	500	28,65	25	20
20	500	22,90	25	20
15	500	17,20	25	20
10	500	11,45	25	20
8	500	9,15	25	20
: 4	500	4,60	25	20
2	500	2,30	25	20
0	1000	0	50	40

Compléter au trait  
de jauge avec eau  
permutée.

Bien agiter.

Conserver en fla-  
con de plastique.



## CHAPITRE IV

---

### Ca & Mg

---

- Complexométrie
- Absorption atomique

GENERALITES	VEGETAUX
	Ca <sup>++</sup> Mg <sup>++</sup> par Complexométrie

## PRINCIPE

Ca donne avec le sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra-cétique (EDTA) un Complexe stable à pH 13.

Le réactif de Patton et Reeder/ Acide hydroxy-2 (hydroxy-2 Sulfo-4 Naphtylazo-1) -1 naphthoïque-3 /, donne un virage très net du rose au bleu lors de la disparition d'ions Ca.

Fe, Al, Mn, Mg sont complexés par la triéthanolamine lorsqu'ils se trouvent en faible quantité. Dans le cas contraire il faudrait les séparer.

En présence de quantités importantes de Mg, celui-ci précipite à pH 13 et gêne le dosage (par absorption du réactif coloré en particulier). Il est nécessaire alors de diluer la prise d'essai avant complexion à la triéthanolamine. Une forte teneur en  $P^{205}$  gênerait également.

La somme Ca + Mg est dosée de la même façon à pH 10 en présence de noir ériochrome qui est rouge vineux en présence de  $Mg^{++}$  et bleu en son absence.

Les ions gênants sont complexés par la triéthanolamine et le Cyanure de Potassium.

## PRECISION

Dans les conditions habituelles de mise en solution (1g. volume à 200 cc), 2 gouttes de solution d'EDTA N/50 (précision maximum du dosage) correspondent à 0,03 % de Ca et 0,02 % de Mg.

## REPRODUCIBILITE

20 échantillons, de teneurs voisines, ont été analysés 5 fois par un même opérateur, à 5 jours différents.

Calcium : les résultats obtenus ont été divisés en 2 groupes de teneurs  $\angle 0,70$  % et  $\geq 0,70$  %.

- 10 échantillons de teneurs comprises entre 0,33 et 0,67 % (soit 50 chiffres) ont donné un écart-type de  $\pm 0,04$  %

- 10 échantillons de teneurs comprises entre 0,76 et 1,65 % (soit 59 chiffres) ont donné un écart-type de  $\pm 0,11$  %

## Magnésium

Les teneurs moyennes des 20 échantillons analysés vont de 0,18 % à 0,65 % répartis en 99 chiffres.

L'écart-type est de  $\pm 0,14 \%$

Il faut noter que cette teneur, obtenue par différence entre le dosage de Ca + Mg et Ca supporte les erreurs des 2 titrages.

## RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 60 dosages par jour soit 30 Ca et 30 Mg.

## PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DOSAGES de Ca

et pour 1000 DOSAGES de Mg à cette cadence

<u>Produits</u>	175 g.	Complexon (EDTA)
	1 kg.	Chlorure d'Ammonium RP
	16 l.	Ammoniaque RP
	16 l.	Triéthanolamine
	2,5 kg.	Sulfate ferreux technique
	0,6 kg.	Cyanure de Potassium RP
	0,2 kg.	Potasse Caustique RP
	0,23kg.	Chlorure de Sodium
	1,2 g.	Noir ériochrome T
	2 g.	Réactif de Patton et Reeder
	30 m.	Papier indicateur pH 9,5 à 13
	30 m.	" " pH 6,5 à 10

<u>Matériel</u>	100	Fioles cylindro-coniques 250 cc
	10	Barreaux aimantés
	1	Burette automatique de 20 cc
	2	Eprouvettes de 5 cc
	1	Doseur Héron de 2 x 5 cc
	1	Pipette de 25 cc

! PREPARATION !	! VEGETAUX !
! DES SOLUTIONS !	!
	! Ca, Mg par !
	! complexométrie !

### TRIETHANOLAMINE 50 %

- Mesurer 500 cc de Triethanolamine dans un ballon de 1 l., avec une éprouvette.
- Laver plusieurs fois l'éprouvette à l'eau permutée et mettre les eaux de lavage dans le ballon.
- Compléter à 1 l. avec de l'eau permutée. Bien agiter.
- Conserver en flacon.

### POTASSE 3N

- Peser 42 g de Potasse caustique en pastilles. les mettre dans un be-  
cher de 0,5 l. placé dans un bain réfrigérant .
- Verser lentement 0,250 l. d'eau permutée en agitant constamment avec  
un agitateur. (Attention aux projections dans les yeux):
- Laisser refroidir
- Conserver en flacon pissette de plastique.

### CYANURE de POTASSIUM

Produit très dangereux : à manipuler avec beaucoup de précautions.

Opérer loin de toutes vapeurs acides

- Peser 50 g de cyanure de potassium dans un becher de 1 l. Ajouter  
environ 800 cc d'eau permutée. Faire dissoudre à froid en agitant  
Passer en ballon jaugé de 1 l. Compléter au volume avec de l'eau  
permutée. Transvaser en flacons plastique de 250 cc. Ces flacons sont  
enfermés dans une armoire et un seul est mis en service.

### TAMPON MAGNESIUM

Dans un becher de 5 l.-peser : 125 g de chlorure d'ammonium

- mesurer : 1,250 l. d'ammoniaque concentré  
1,250 l. de triethanolamine

Utiliser environ 1 l. d'eau permutée pour rincer l'éprouvette ayant  
servie à mesurer la triethanolamine.

- Quand le chlorure d'ammonium est dissous, passer le tout en fiole jaugée de 5 l. Compléter avec de l'eau permutée. Bien agiter. Mettre en flacons de 1 l.

#### REACTIF de PATTON et REEDER

- Peser dans un petit mortier de porcelaine, 50 g de chlorure de Sodium pur, séché 24 h. à l'étuve à 105 °.
- Ajouter 50 mg de "Réactif de Patton et Reeder" ( acide hydroxy-2 (hydroxy2- Sulfo 4-naphtylazo 1)- 1 naphthoïque 3)
- Broyer pour bien homogénéiser
- Conserver en boîte plastique placée dans un dessiccateur.

#### NOIR ERIOCHROME T

- Peser, dans un petit mortier de porcelaine, 50 g de chlorure de sodium pur, séché 24 h à 105°
- Ajouter 50 mg de Noir Eriochrome T
- Broyer pour bien homogénéiser
- Conserver en boîte de plastique placée dans un dessiccateur.



! MODE OPERATOIRE !	! VEGETAUX !
! !	! Ca, Mg par !
! !	! complexométrie !

Préparer pour chaque échantillon, deux fioles cylindro coniques de 250 cc numérotées.

Pour chaque échantillon, effectuer avec les précautions habituelles, à la pipette, 2 prélèvements de 25 cc qui sont placés dans ces fioles.

### DOSAGE DE CALCIUM

- Prendre l'un des prélèvements de 25 cc de solution d'attaque.
- Ajouter 5 cc de <sup>1</sup>triethanolamine; agiter
- Ajouter goutte à goutte de la Potasse 3 N jusqu'à atteindre pH 13 (vérifier en faisant des touches au papier indicateur 9,5 à 13, avec un agitateur à bout effilé).
- Rincer les parois de la fiole d'un jet de pissette.
- Ajouter un tout petit peu de réactif de Patton et Reeder, en présence de Ca la solution prend une teinte rose.
- Titrer au complexon N/50 jusqu'au virage au bleu-vert
- Noter sur la feuille d'analyse le volume de la prise d'essai et le volume de complexon versé.

ATTENTION Lorsqu'on ajoute KOH, 3N, il peut se produire un précipité qui ne disparaît pas, ou une coloration marron. Dans ces cas, arrêter le dosage et prévenir le Chef de Laboratoire.

### DOSAGE DE LA SOMME CALCIUM + MAGNESIUM

- Prendre l'un des prélèvements de 25 cc de solution d'attaque.
- Ajouter goutte à goutte du "Tampon Magnésium" jusqu'à obtenir un pH de 9 à 10. (Vérifier en faisant des touches au papier indicateur 6,5 à 10, avec un agitateur à bout effilé).
- Ajouter alors 10 cc de "Tampon Magnésium" mesurés avec une éprouvette. Agiter.

- Ajouter ensuite, 5 cc de Solution de Cyanure de potassium à 5% :

attention cette solution est très dangereuse : mesurer avec une éprouvette réservée à cela et prendre beaucoup de précaution, une très petite quantité peut tuer un homme.

- Ajouter un peu de Noir Eriochrome T
- Titrer avec une solution de complexon N /50 jusqu'à virage au bleu vert.
- Avant la fin du virage, quand la solution commence à changer de couleur, ajouter 5 cc d'ammoniaque concentré. Les dernières gouttes de complexon doivent être ajoutées très lentement.
- Après le dosage, verser la solution que l'on vient de titrer dans une bonbonne de dénaturation ( au fond de laquelle on a mis 20 g environ de sulfate de fer). Quand la bonbonne est aux 3/4 pleins, aller la vider dehors.

Les solutions de dosage , contenant du cyanure, ne doivent jamais être versées dans l'évier.

Après les opérations, se laver les mains.

# Végétaux

**Noms**

Yisro:

\_\_\_\_\_

Cd - Mg

## Complexometrie

Commence

10-.....

## Termine

6 . . . . .

Verifie

(Vis 3)

## Refer:

d'activité



Nombre  
d'echos :

[illegible]

GENERALITES	VEGETAUX
	Ca, Mg par absorption atomique

### PRINCIPE

La solution d'attaque additionnée de Lanthane pour masquer les métaux pouvant interférer est passée sans autre préparation au photomètre d'absorption atomique (voir les réglages sur la feuille de travail).

### REPETABILITE

Nous ne disposons pas encore de suffisamment de chiffres pour fixer des valeurs, mais on sait déjà qu'elle est, par rapport à la complexométrie :

- aussi bonne pour Ca
- meilleure pour Mg

### RENDEMENT

Un opérateur peut effectuer 150 mesures par jour de Ca et Mg.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR TRAITER 1000 ECHANTILLONS A CETTE CADENCE

- 200 tubes Caubères réf. 337
- 2 tubes d'acétylène (3 m<sup>3</sup>)
- 8 tubes d'air comprimé (7 m<sup>3</sup>).

GAMME d'ETALONNAGE	VEGETAUX
	Ca Absorption atomique

On part des solutions suivantes

Solution de charge P - K

peser 0,713 g de  $PO_4 H^2 K$

et 1,413 g de KCl

faire dissoudre à l'eau permutée; passer en fiole jaugée de 250cc;

Compléter au volume avec de l'eau permutée.

Solution de Lanthane 100 g/l milieu HCl 1%

Solution de Ca 1 mg/cc milieu HCl 1%

Acide chlorhydrique au 1/4 (dilution avec eau permutée)

Préparer 4 fioles jaugées de 500 cc et 2 fioles jaugées de 1 l.

Teneur Ca %/cc	Volume fiole jaugée	N <sup>cc</sup> Ca 1mg/cc	N <sup>cc</sup> Sol <sup>on</sup> charge PK	Sol <sup>on</sup> Lanthane 100 g/l	HCl 1/4	
0	1000 cc	0	20	50	40	compléter
5	500 cc	2,5	10	25	20	au trait
10	500 cc	5	10	25	20	de jauge
30	500 cc	15	10	25	20	avec
50	500 cc	25	10	25	20	eau
75	1000 cc	75	20	50	40	permutée

u	
GAMME d'ETALONNAGE	VEGETAUX
	Mg
	Absorption atomique

On part des solutions suivantes

Solution de charge P - K

peser 0,713 g de  $PO_4 H^2 K$

et 1,413 g de KCl

faire dissoudre à l'eau permutée; passer en fiole jaugée de 250cc;

Compléter au volume avec de l'eau permutée.

Solution de Lanthane 100g/l milieu HCl 1%

Solution de Magnesium 1 mg/cc en milieu HCl 1%

Acide chlorhydrique au 1/4 (dilution avec eau permutée)

Préparer 4 fioles jaugées de 500 cc et 2 fioles jaugées de 1 l.

Teneur Mg X/cc	Volume Fiole jaugée	N <sup>cc</sup> Mg 1mg/cc	Sol <sup>on</sup> N <sup>cc</sup> charge P K	Sol <sup>on</sup> Lanthane 100 g/L	HCl 1/4	
0	1000	0	20	50	40	Compléter
5	500	2,5	10	25	20	au trait
10	500	5,0	10	25	20	de jauge
15	500	7,5	10	25	20	avec
20	500	10,0	10	25	20	eau
30	1000	30,0	20	50	40	permutée



## CHAPITRE VI

---

Na & K

---

Par photométrie de flamme



GENERALITES	VEGETAUX
	Na - K Photométrie de flamme

## PRINCIPE

Spectrophotométrie d'émission en flamme butane-air comprimé

- Il n'y a pas d'interférence de Na sur K
- L'interférence de K sur Na est très faible même pour 150 fois plus de K que de Na.
- Néanmoins les solutions étalons de Na sont réalisées dans un milieu renfermant 125mg/l de K. Cette concentration nous a été donnée comme teneur maximum des échantillons à analyser. (2,50%)
- Pour le Sodium, les déviations du Galvanomètre sont, entre 0 et 5  $\gamma$ /cc, parfaitement proportionnelles aux teneurs.
- Pour le Potassium, on a une courbe légèrement incurvée et bien reproductible. Nous avons dû dresser un tableau donnant la teneur en  $\gamma$ /cc de K pour chaque unité de déviation. Cet écart aurait pu être négligé puisque, au maximum, il donne une différence de 0,6  $\gamma$ /cc soit dans nos conditions d'attaque habituelles 0,012% de K.

## PRECISION

Na ..... 0,001 % - K ..... 0,03 %

## REPETABILITE

Potassium 20 échantillons ont été analysés 7 fois, à des jours différents. Les teneurs sont comprises entre 1,24 et 3,35%. L'écart-type observé sur 140 chiffres est  $\pm 0,19$

Sodium Ces mêmes échantillons ont des teneurs en Na comprises entre 0,01 et 0,04 %. L'écart-type observé est de  $\pm 0,001$

RENDEMENT 80 Na et 80 K sont réalisables par un opérateur en une journée de travail.

MODE OPERATOIRE Toutes indications et tous réglages sont indiqués en marge de la feuille de travail.

PRODUITS et MATERIEL NECESSAIRES pour 1000 DOSAGES de Na et 1000 DOSAGES

- 10 godets de photomètre
- 1/3 bouteille butane

de K

249

SOLUTIONS d'ETALONNAGE	VEGETAUX
	Na et K par photométrie de flamme

On part de solution étalon Na  $\rightarrow$  1 mg/cc.

On utilise la solution de chlorure de lanthane à 100 g/l de La et une solution d'acide chlorhydrique la plus exactement possible au  $\frac{1}{2}$ .

### Na

#### Solution " 5 X/cc Na - Végétaux "

Dans une fiole jaugée de 1000 cc, mesurer très exactement avec une pipette de précision, 5 cc de solution étalon Na 1 mg/cc. Ajouter ensuite, 239mg de chlorure de potassium desséché à 105° durant 24 h, puis 50 cc de solution de lanthane, mesurés avec le distributeur Fisher ( 5 opérations de 10 cc ). Ajouter ensuite 19 cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ , mesurés avec une burette. Compléter à 1 l. avec eau permutée; bien agiter; conserver en flacon de plastique.

#### Solution " 0 X/cc - Na - Végétaux "

Dans une fiole jaugée de 1000 cc, mesurer, avec une burette graduée au 1/10, 239mg de chlorure de potassium desséché à 105° durant 24 h, puis 50 cc de solution de lanthane, mesurés avec le distributeur Fisher ( 5 opérations de 10 cc). Ajouter ensuite 19 cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ , mesurés avec une burette. Compléter à 1 l avec eau permutée; bien agiter; conserver en flacon de plastique.

### K

#### Solution " 150 X/cc - K - Végétaux "

Dans une fiole jaugée de 1000 cc, mesurer très exactement, avec une burette au 1/10, 150 cc de solution étalon de K à 1 mg/cc. Ajouter ensuite 50 cc de solution de lanthane mesurés avec le distributeur Fisher ( 5 opérations de 10 cc), puis avec une burette, 19 cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ . Compléter à 1 l avec de l'eau permutée; bien agiter; conserver en flacon de plastique.

Solution de controle " 100  $\gamma$ /cc - K - Végétaux "

Dans une fiole jaugée de 1000 cc, mesurer très exactement, avec une burette au 1/10, 100 cc de solution étalon de K à 1 mg/cc; ajouter ensuite 50 cc de solution de lanthane mesurés avec le distributeur Fisher ( 5 opérations de 10 cc), puis, avec une burette, 19 cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ . Compléter à 1 l avec eau permutée; bien agiter; conserver en flacon de plastique.

Solution " 0 /cc - K - Végétaux "

Dans une fiole jaugée de 1000 cc, mesurer 50 cc de solution de lanthane mesurés avec le distributeur Fisher ( 5 opérations de 10cc), puis ajouter avec une burette, 19 cc d'acide chlorhydrique au  $\frac{1}{2}$ . Compléter à 1 l avec eau permutée; bien agiter; conserver en flacon de plastique.

COURBE D'ETALONNAGE	VEGETAUX
	K par photométrie de flamme

Lectures au galvanomètre : L

Teneur en K de la solution (g/cc) : K

L	K	L	K	L	K	L	K
0,1	1,00	2,6	35,00	5,1	69,00	7,6	105,50
0,2	2,00	2,7	36,00	5,2	70,00	7,7	107,00
0,3	3,50	2,8	37,50	5,3	72,00	7,8	108,50
0,4	4,50	2,9	39,00	5,4	73,00	7,9	110,50
0,5	6,00	3,0	40,00	5,5	74,50	8,0	112,00
0,6	7,00	3,1	41,50	5,6	75,50	8,1	113,50
0,7	8,50	3,2	43,00	5,7	77,00	8,2	115,50
0,8	10,00	3,3	44,50	5,8	79,00	8,3	117,00
0,9	11,50	3,4	45,50	5,9	80,00	8,4	119,00
1,0	12,50	3,5	47,00	6,0	81,00	8,5	120,50
1,1	14,00	3,6	48,50	6,1	82,50	8,6	122,50
1,2	15,00	3,7	50,00	6,2	84,00	8,7	125,50
1,3	17,50	3,8	51,00	6,3	85,50	8,8	126,00
1,4	18,50	3,9	52,50	6,4	87,00	8,9	128,00
1,5	20,00	4,0	54,00	6,5	88,50	9,0	130,00
1,6	20,50	4,1	55,00	6,6	90,00	9,1	132,00
1,7	22,50	4,2	56,50	6,7	91,50	9,2	134,00
1,8	24,00	4,3	58,00	6,8	93,00	9,3	136,00
1,9	25,00	4,4	59,00	6,9	94,50	9,4	138,00
2,0	26,50	4,5	60,50	7,0	96,00	9,5	140,00
2,1	28,00	4,6	62,00	7,1	97,50	9,6	141,50
2,2	29,00	4,7	63,50	7,2	99,00	9,7	144,00
2,3	30,50	4,8	65,00	7,3	100,50	9,8	146,00
2,4	32,00	4,9	66,00	7,4	102,50	9,9	148,50
2,5	33,50	5,0	67,50	7,5	103,50	10,0	150,00



## CHAPITRE VII

---

S Total

---

Attaque oxydante et

Turbidimétrie du sulfate de baryum

GENERALITES	VEGETAUX
	S Total par turbidimétrie

### PRINCIPE

Les matières végétales subissent une attaque oxydante acide nitrique-chlorate de potassium. Le soufre passe à l'état de  $\text{SO}_4^{--}$  et la matière organique est détruite. Après insolubilisation de la silice, les solutions sont filtrées.

L'ion  $\text{SO}_4^{--}$  est ensuite précipité, en milieu chlorhydrique 0,5 N, à l'état de sulfate de baryum.

Le précipité est maintenu en suspension homogène le temps suffisant pour les mesures, par adjonction de "Tween 20" (monolaurate de polyhydroxyéthylsorbitol). Après essai de divers réactifs tels que : gélatine, alcool glycérolé, agar agar, etc ... c'est le Tween 20 qui nous a donné les meilleurs résultats.

La turbidimétrie est effectuée sur le photomètre Jean et Constant à 650 nm, en cuves de 40 mm.

Il arrive parfois que les solutions obtenues soient colorées. Dans ce cas, on opère une 2e mesure, sans adjonction de chlorure de baryum, mais en observant les mêmes conditions de manipulation. L'absorption mesurée est ensuite déduite de la première mesure.

PRECISION : 0,03 ‰

### REPETABILITE

Nous ne possédons encore pas suffisamment de mesures pour pouvoir l'apprécier mais l'écart-type est vraisemblablement de l'ordre de 1 ‰.

### RENDEMENT

Mise en solution : 1 opérateur peut effectuer 20 mises en solution par jour, quatre séries étant simultanément en route.

Turbidimétrie : 2 opérateurs peuvent effectuer 60 mesures par jour

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES A CETTE CADENCE

24 l acide nitrique	1200 papiers filtres lents Ø 110 mm
20 l acide chlorhydrique	90 béchers de 400 cc
250 g chlorate de potassium	90 verres de montre Ø 70 mm
70 g chlorure de baryum	25 entonnoirs Ø 70 mm
0,2 l "Tween 20" (fournisseur Serlabo)	200 flacons plastique de 250 cc
	25 fioles jaugées 100 cc, bouchées
	75 fioles jaugées de 50 cc, bouchées
	1 éprouvette graduée de 25 cc
	1 éprouvette graduée de 50 cc
	1 burette de 25 cc graduée au 1/20e
	2 burettes de 50 cc graduées au 1/10e
	2 cuves à face parallèles de 40 mm pour photomètre

PREPARATION des SOLUTIONS	EAUX / VEGETAUX
	S Total par Turbidimétrie

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 %

- 100 cc d'acide chlorhydrique pur sont placés dans un ballon jaugé de 1 l.
- Compléter le volume avec de l'eau permutée bouillie; bien agiter.
- Conserver en flacon de verre jaune.

#### CHLORURE de BARYUM STABILISE

- Peser, dans un becher de 400 cc, 10 g de chlorure de baryum.
- Dissoudre à l'eau permutée bouillie.
- Ajouter 10 cc d'acide chlorhydrique concentré.
- Passer en fiole jaugée de 1 l.
- Ajouter 20 cc de " Tween 20 ".
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée bouillie.
- Bien agiter.



MODE	OPERATOIRE	VEGETAUX
		S TOTAL par Turbidimétrie

### MISE EN SOLUTION

- Sécher l'échantillon 24 h. à l'étuve réglée à 105°
- Peser 2 g de poudre végétale dans un becher de 400 cc forme basse
- Pour chaque série d'échantillon, prévoir un becher supplémentaire pour le " blanc ".
- Aligner les bechers sous une hotte, sur la paillasse.
- Introduire dans chacun 10 cc d'acide nitrique concentré avec précautions et en agitant pour éviter la formation de grande quantité de mousse.
- Quand la réaction est calmée, ajouter 10 cc encore d'acide nitrique concentré. Agiter; laisser reposer.
- Quand la réaction est reposée, ajouter, avec la pointe de la spatule, 200 mg environ de chlorate de potassium; bien agiter; laisser reposer jusqu'au lendemain.
- Chauffer alors lentement et avec précautions sur un bain de sable. Quand l'attaque est terminée, enlever le verre de montre, le rincer d'un jet de pissette et poursuivre le chauffage pour évaporer le liquide jusqu'à consistance sirupeuse.
- Laisser refroidir, reprendre par 10 cc d'acide chlorhydrique concentré et aller à sec.
- Reprendre alors par 5 cc d'acide chlorhydrique, ajouter ensuite 10 cc d'eau et chauffer jusqu'à redissolution des sels.
- Passer alors en fiole jaugée de 100 cc; Laisser refroidir puis compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau permutée.
- Filtrer sur sec en jetant les premiers cc écoulés. Conserver en flacon bouché et portant le n° de l'échantillon.

MODE OPERATOIRE	EAUX - VEGETAUX
	SO <sup>4</sup> -- par Turbidimétrie

Ces mesures nécessitent le travail simultané de 2 opérateurs.

## 1 - PLANIFICATION DES OPERATIONS

On dispose d'un réveil sur lequel les indications des minutes ont été repérées en rouge pour les nombres pairs et en noir pour les nombres impairs; de plus, les temps 54 min. et 57 min. portent un repère vert.

A partir de la 1<sup>ere</sup> fouille d'échantillons à analyser, on garnit de la façon suivante le tableau "Photométrie" :

PHOTOMETRIE						
	Fin d'agitation h			+ 15 minutes h		
1 <sup>er</sup> échantillon	1	1	12	1	1	27
2 <sup>e</sup> échantillon	1	1	14	1	1	29
3 <sup>e</sup> échantillon	1	1	16	1	1	31
etc .....						

De cette façon, à chaque repère rouge, un opérateur finit d'agiter un échantillon ( selon sa rapidité, il a commencé l'adjonction de réactifs 20 ou 30 secondes avant ) et à chaque repère noir, un 2<sup>e</sup> opérateur effectue une mesure photométrique.

En raison du temps nécessaire au réglage du "0 et du 100" sur le photomètre, les 2 premiers points de la gamme sont effectués avec un écart de 3 minutes.

Si pour une raison quelconque un retard était pris, l'échantillon est sauté et l'on continue selon le plan de travail établi.

Les échantillons sautés sont repris en fin de série; il en est de même pour les échantillons de trop forte ou trop faible teneur qui

seront refaits sur des prises d'essai différentes.

2 - Mettre le spectrophotomètre " en chauffage "

### 3 - PREPARATION de la GAMME

Dans des fioles jaugées de 50 cc, introduire les quantités suivantes d'eau distillée (mesurée avec une éprouvette) et de solution étalon de  $\text{SO}_4^{4-}$  (mesurée très exactement avec une burette de précision).

Fiole	Eau distillée	Sol <sup>on</sup> $\text{SO}_4^{4-}$ 100 $\gamma$ / cc	Teneurs $\text{SO}_4^{4-}$ en $\gamma$ / cc
O	40 cc	0 cc	0 $\gamma$ / cc
A	39 cc	1 cc	2 "
B	37 cc	3 cc	6 "
C	35 cc	5 cc	10 "
D	33 cc	7 cc	14 "
E	32 cc	8 cc	16 "
F	31 cc	9 cc	18 "
G	30 cc	10 cc	20 "

### 4 - PRELEVEMENT des ECHANTILLONS

Prélever une aliquote de chaque échantillon et la placer dans des fioles jaugées de 50. cc numérotées.

Aligner ces fioles sur la paillasse, à la suite de celles renfermant la gamme.

### 5 - DEVELOPPEMENT de la TURBIDIMETRIE

- Régler le réveil sur 12h53
- Quand l'aiguille des secondes arrive sur 30 ou 40 (selon la rapidité du manipulateur):

a/ verser dans la fiole jaugée " 0  $\gamma$  / cc " :

- 2,5cc d'acide chlorhydrique à 10% (burette)
- 5cc de solution stabilisée de chlorure de baryum (burette)
- compléter le volume à 50cc avec de l'eau bidistillée
- boucher la fiole
- agiter énergiquement 20 fois
- poser sur la paillasse

à ce moment le réveil doit indiquer 12h54 (1er repère vert)

- b/ La 2ième opération, fiole "20  $\gamma$ /cc" est opérée 3 minutes après et se termine à 12h57 (2e repère vert).
- c/ Les opérations suivantes se déroulent toutes les 2 minutes selon le tableau de travail.

## 6 - TURBIDIMETRIE

Régler l'appareil selon les indications de la feuille de travail

- a/ Lorsque le réveil indique 1h09
- saisir la fiole marquée "0  $\gamma$ /cc"
  - l'agiter énergiquement 5 fois
  - passer dans une cuve de 4 cm
  - régler le "0" du spectrophotomètre sur cette solution
- b/ Lorsque le réveil indique 1h12
- saisir la fiole marquée "20  $\gamma$ /cc"
  - l'agiter énergiquement 5 fois
  - passer la solution en cuve de 4
- régler le "100" du spectrophotomètre sur cette solution
- c/ Lorsque le réveil indique 1h15
- agiter et opérer la mesure de la solution "18  $\gamma$ /cc".

A partir de là, opérer une mesure toutes les 2 minutes à chaque fois que l'aiguille des minutes est sur un repère noir. Les échantillons sont passés à la suite des points de la gamme.

## 7 - CAS des SOLUTIONS COLOREES

- Après que les mesures aient été faites, reprélever la même quantité de solution dans une fiole jaugée de 50 cc.
- Ajouter 2,5cc d'acide chlorhydrique à 20%.
- N e pas ajouter de chlorure de baryum stabilisé
- Compléter le volume à 50 cc avec de l'eau permutée.
- Boucher les fioles
- Agiter énergiquement 20 fois
- Laisser reposer 15 minutes
- Agiter à nouveau 5 fois
- Opérer aussitôt la mesure au photomètre
- Noter le résultat de la mesure dans la colonne "Témoin".

# Vegetaux

Nom =

Norm =

Visa

Yisa =

$$/e =$$

**S total**

Commence

Termine

Verifie

Relevé

d'activité

Nombre

d'échantillons =

(Turbidimétrie de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ )

$$L_a =$$
$$Le =$$

(Visa)

calculs

Trace

### Observations

no

३२६

## Reglages

Spectro.

$$\Delta = 6500$$

Cellule = C

Sensibilité = 5

Curve = 4 cm

20% règles sur 2

Controle  
tare mobile

$(\approx 62)$

## Gamme

604	fin	+	Lectu
8/cc	agit	15 min	

	$\bar{b}$	$\bar{n}$
0	12,54	1,59

20	12,57	1,12
----	-------	------

18	1,00	1,15
----	------	------

14	1.04	1.19
----	------	------

10	1,06	1,21
----	------	------

6	1,08	1,23
---	------	------

[illegible]

A - 112

25  
60  
100

lane

3. froid: du / au / , a chaud du / au /  
Filtration le /

## Filtration

## TROISIEME PARTIE

---

### Eléments Traces

---

#### GENERALITES

I	-	Cobalt
II	-	Chrome
III	-	Cuivre
IV	-	Molybdène
V	-	Plomb
VI	-	Zinc
VII	-	Bore
VIII	-	Nickel
IX	-	Antimoine
X	-	Etain
XI	-	Arsenic
XII	-	Vanadium

## GENERALITES SUR LE DOSAGE DES ELEMENTS TRACES

---

Les méthodes que nous indiquons ont été mises au point pour les prospections géochimiques. Elles sont étudiées pour permettre un grand nombre d'analyses, avec un équipement réduit permettant de travailler sur le terrain, avec des installations sommaires.

Ces méthodes peuvent être aménagées pour un travail plus précis dans un laboratoire bien équipé. Nous l'avons fait pour certains éléments (le cuivre en particulier) et les résultats sont très bons.

I	COBALT
	Colorimétrie par le Nitroso sel R.

### PRINCIPE

Le nitroso sel R ( 1-nitroso- 2-naphtol-3, 6-disulfonate de Sodium) donne avec les ions cobalt une coloration "capucine" -

Cette coloration s'accroît avec le temps pour atteindre son maximum après 4h. de contact.

### IONS GÊNANTS

Le cuivre ne gêne pas, jusqu'à 10 fois plus que de cobalt - pour des teneurs plus importantes il donne une coloration brune qui masque la teinte du cobalt - dans ce cas, on peut se débarrasser du Cu en le faisant précipiter sur un fil de zinc après avoir mis tous les réactifs.

Le fer en quantité très importante empêche le développement de la coloration, on peut le séparer par précipitation à l'oxyde de zinc - lorsqu'il est en moindre quantité l'addition de fluorure de Sodium suffit -

L'ion  $SO_4^{2-}$  paraît gêner le développement de la coloration -

### REACTIFS NECESSAIRES

Acide chlorhydrique  
Acide nitrique  
Eau oxygénée à 10 Volumes  
Acétate de Soude (250g/litre + 15cc acide acétique pur)  
Fluorure de Sodium en solution à 5 %  
Nitroso sel R - Solution à 0,1 % dans l'eau

### MODE OPERATOIRE

- Peser 1g de matière
- Attaquer, selon la nature de l'échantillon, par HCL;  $NO_3^H$  ou en régale -
- Quand l'attaque est terminée passer en fiole jaugée de 50 cc - faire volume -
- Filtrer sur sec et prélever une aliquote de 1 à 10 cc selon teneur présumée -
- Oxyder par 1 cc d'eau oxygénée à 10 Vol.
- Ajouter 5 cc de solution d'acétate
- Le fer développe alors une coloration rouge-brun que l'on fait disparaître par addition de fluorure de Sodium - (il peut se produire alors un trouble, ne pas s'en inquiéter) -
- Ajouter 3cc de Nitroso sel R - une coloration "Capucine" se développe aussitôt en présence de Co
- Ajouter 1,5 cc d'HCL la solution doit alors être limpide - faire volume à 50 cc - confectionner en même temps une gamme avec les mêmes réactifs et contenant, 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 50  $\mu$  de Co
- Laisser reposer 4h. - comparer les teintes.



Colorimétrie à la  
Diphenylcarbazine  
(méthode G.A. Wood and R.E  
Stanton-Department of  
geologic-Imperial College of  
Science and Technology-London:

### PRINCIPE

La diphénylcarbazine donne une couleur rouge violacée avec le bichromate en solution faiblement acide. La réaction est très sensible : (0,2ppm. détectable en solution).

### Interférence avec les autres ions

La majorité des métaux lourds réagissent aussi avec la diphénylcarbazine, comme la plupart sont éliminés du filtrat, les seules interférences possibles sont le Molybdène et le Vanadium.

Le Molybdène donne avec le réactif une couleur violette, mais la réaction est très peu sensible. Pour qu'il y ait interférence, il faudrait que la concentration en Molybdène fût égale à 500 fois celle du chrome.

Le Vanadium, qui donne avec la diphénylcarbazine une coloration jaune, présente un problème plus difficile à résoudre.

Son effet peut être en partie inhibé par addition d'acide phosphorique, la lecture n'étant faite que 10 à 15 minutes plus tard. Selon SANDELL, la détermination du Cr au photomètre est encore possible, dans ces conditions, avec  $V \% = Cr \% \times 50$ .

Des expériences en vue de voir la tolérance possible de Vanadium en lecture par comparaison visuelle, ont montré aux auteurs que :

En présence de  $PO_4H_3$ , il n'y a pas d'interférence pour  $V \% = Cr \% \times 20$ , si la solution est mise à reposer 15 minutes avant la lecture. Si on laisse reposer 30 minutes, on peut tolérer  $V \% = Cr \% \times 30$  - Les concentrations plus élevées en vanadium tendent à donner des lectures faibles.

On a trouvé que l'EDTA supprime également l'interférence du vanadium. La tolérance est moins grande que pour le  $PO_4H_3$ , mais les couleurs obtenues sont pures (après attente de 10 minutes) jusqu'à concentration de  $V \% = Cr \% \times 20$ . Pour des concentrations plus fortes ; (de 20 à 50) les lectures tendent à être faibles (teinte brunâtre).

### Stabilité du complexe à la diphénylcarbazine

La couleur est en pratique stable durant une journée de travail, mais il n'est pas recommandable de différer les comparaisons dès que la gamme est prête. Donc les standards seront préparés chaque jour, et les lectures faites en série.

Les teintes s'altèrent plus rapidement à la lumière. Le degré d'acidité de la solution joue un rôle sur l'intensité du complexe, le peroxyde de sodium en excès, libérant  $H_2O_2$ , peut aussi fausser les résultats.

.../...

## MODE OPERATOIRE

- Peser 1g de sol dans un creuset de nickel
- Calciner 5 minutes
- Ajouter 1g de soude caustique (10 pastilles)  
1g de peroxyde de Sodium
- Chauffer avec précautions sur un bec de gaz jusqu'à fusion, puis au rouge jusqu'à obtenir une fusion bien fluide -
- Laisser refroidir
- Reprendre par 10 cc d'alcool éthylique à 10 % - (gratter le fond du creuset avec un agitateur pour faciliter la dissolution)
- Porter à ébullition pour détruire l'eau oxygénée formée -
- Passer en ballon jaugé de 50 cc - bien agiter - puis laisser décanter jusqu'à ce que le liquide surnageant soit bien limpide -
- Dans un tube à essai jaugé à 10 cc pipeter 2 cc du filtrat de chrome alcalin.
- Acidifier à peine, avec CLH au 1/2  
On peut prendre comme test du pH le précipité d' $Al(OH)_3$ , qui doit juste se redissoudre. Si la concentration en AL est trop faible pour servir d'indicateur employer quelques gouttes de phénolphthaléine à 0,1 % dans l'alcool.
- Faire bouillir quelques secondes (élimination de  $H_2O_2$ )
- Ajouter 2 cc d'EDTA (sel disodique) en solution à 0,5 % dans CLH 2N
- Ajouter 1 cc de la solution de diphénylcarbazine (0,2 %)
- Diluer à 10 cc (trait de jauge) avec de l'eau
- Boucher, agiter, laisser reposer 10 minutes.
- Comparer aux standards.
- Recommencer sur une aliquote plus faible si la teinte est trop élevée.

## PREPARATION DES STANDARDS

- Dans une fiole jaugée de 50 cc, pipeter 5 cc de la solution-mère à 1000 gammas/cc et diluer au trait de jauge avec de l'eau.  
On a alors une solution à 100 gammas/cc de chrome
- Pipeter 1 cc de cette solution dans une fiole jaugée de 100 cc, et compléter au trait de jauge avec de l'eau - solution à 1 gamma/cc. Ces deux solutions doivent être préparées fraîchement chaque jour.
- De la solution à 1 gamma/cc, pipeter dans des tubes jaugés à 10 cc 0,0 - 0,25 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0 - 5,0 cc et 0,5 -
- Ajouter 2 cc de la solution d'EDTA
- Puis 1 cc de la solution de diphénylcarbazine
- Diluer à 10 cc avec de l'eau,
- Boucher, agiter, laisser reposer 10 minutes
- L'échelle des standards est prête.

III	CUIVRE
	Colorimétrie à la Cuproïne (Diquinolyle 2-2)

## PRINCIPE

Le cuivre réduit par le Chlorhydrate d'Hydroxylamine, donne un complexe pourpre avec la cuproïne - ce complexe est extrait à l'alcool isoamylique - la solution doit être à pH voisin de 7 -

## REACTIFS

Cuproïne : Peser 200 mg dans becher, ajouter de l'alcool isoamylique et chauffer au bain-marie pour dissoudre. Verser dans une fiole jaugée de 1 litre et compléter au trait de jauge avec de l'alcool isoamylique.

Chlorhydrate d'hydroxylamine : Solution aqueuse à 15 %

Acétate de Sodium : Solution aqueuse à 20 %

Solution étalon de cuivre : Peser 196 mg de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et compléter à 500 cc avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 1 N. - Cette solution contient 100 gammas/cc. Au moment de l'emploi, faire une solution à 5 gammas/cc par dilution dans de l'eau.

## MODE OPERATOIRE

- Dans un creuset de silice  $\varnothing$  35 mm, peser 0,50 g de sel séché et tamisé à 120 mesh
- Opérer un grillage de 4 à 5 minutes, pour détruire les matières organiques.
- Refroidir
- Ajouter 2,5 g de pyrosulfate de K en poudre (broyage préalable)
- Homogénéiser avec un agitateur
- Fondre à feu doux, puis à feu moyen pendant 10 minutes

IMPORTANT : Parfaire la fusion en promenant la flamme du bec au-dessus de chaque creuset.

- Refroidir
- Reprendre par l'eau sur plaque chauffante
- Transvaser dans des tubes 20 x 200 jaugés à 20 cc, ajuster au trait de jauge avec de l'eau
- Homogénéiser par agitation
- Laisser décanter (il faut bien deux heures)

Prélever une aliquote (2cc en général) contenant au plus 5 gammas de cuivre et ajouter 1 cc d'une solution aqueuse de Chlorhydrate d'Hydroxylamine à 15 % - Agiter.

Ajuster le pH de la solution à 4-5 à l'aide d'une solution aqueuse d'acétate de Sodium à 20 % - Agiter. (3cc) (2 cc si sur 1 cc P.E.) -

Ajouter ensuite exactement 1 cc d'une solution de cuproïne à 0,02 % dans l'alcool isoamylique et secouer énergiquement pendant 1 minute.

Comparer à étalons préparés de même.

.../...

# PREPARATION DE LA GAMME ETALON

A partir de la solution à 5 gammas/cc de cuivre, pipeter dans une série de tubes 16 x 160 les quantités suivantes :  
0,0 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6 - 0,8 - 1,0 cc correspondant à 0,0 - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 4,0 - 5,0 gammas de cuivre.

Compléter à 3 cc avec de l'eau déminéralisée

Ajouter successivement et en agitant après chaque addition

- 1 cc de solution de Chlorhydrate d'Hydroxylamine
- 2 cc " " d'acétate de Sodium
- 1 cc " " de cuproïne

Agiter vigoureusement pendant 1 minute

Laisser décanter

La gamme est prête pour la lecture

La stabilité de cette gamma est excellente, la variation de la teinte est inappréciable en 8 jours.

IV	MOLYBDENE
	Colorimétrie au Dithiol

## PRINCIPE

Le molybdène forme avec le dithiol un complexe vert extractible dans l'acétate d'amyle.

## REACTIFS

### Chlorhydrate d'Hydroxylamine

Dissoudre 12,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 500 cc de CLH 10N. Cette solution est stable 15 jours.

### Solution de Dithiol à 0,5 % dans l'acétate d'amyle

Dissoudre le contenu d'une ampoule de 1 gramme de dithiol dans 200 cc d'acétate d'isoamyle. Cette solution ne se conserve pas plus de 24 heures à l'abri de la lumière et à température inférieure à 10°C -

L'addition de 1 cc d'acide thioglycolique améliore sa stabilité.

### Solution-étalon de molybdène (100 $\mu$ gammes/cc)

Dissoudre 0,126 gr de  $\text{MoO}_4\text{Na}^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans de l'eau déminéralisée. Compléter 500 cc -

## MODE OPERATOIRE

Peser 0,5 grammes de sol séché et tamisé à 120 mesh.

Introduire dans un creuset de nickel, et ajouter 2,5 gr de fondant suivant :

- 5 parties de  $\text{CO}_3 \text{Na}_2$
- 4 parties de  $\text{ClNa}$
- 1 partie de  $\text{NO}_3\text{K}$

Homogénéiser avec une spatule de nickel,

Chauffer doucement pendant 5 minutes, puis fortement pendant 10 minutes, laisser refroidir,

Ajouter 7 cc d'eau

Laisser digérer et reprendre au bout de 48 heures.

Transvaser dans un tube 16 x 160 jaugé à 10 cc

Ajuster au trait de jauge avec de l'eau de rinçage du creuset,

Porter à très douce ébullition pendant 3 minutes de façon à homogénéiser la reprise de fusion.

Laisser refroidir et décanter.

Introduire une aliquote de 0,5 à 2 cc (selon les teneurs présumées) dans un tube 16 x 160 jaugé à 2 cc

Compléter au trait de avec de l'eau

Ajouter 2 cc d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine dans CIN 10 N

Ajouter ensuite 1 cc d'une solution de dithiol dans l'acétate d'amyle.

Agiter pendant 15 secondes, 5 fois en 20 minutes.

Comparer à étalons.

.../...

GAMME-ETALON

II témoins contenant 0,0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 3,0 - 5,0 - 7,0 gammas de molybdène sont préparés selon le mode opératoire précédent à partir de deux solutions de molybdate de sodium à 10 et à 1 gamma/cc préparées au moment de l'emploi par dilution d'une solution -mère à 100 gammas/cc. Ces étalons sont stables 4 jours, cependant on les renouvelle chaque fois qu'il est nécessaire de refaire une solution de dithiol.

PRODUITS NECESSAIRES POUR 1000 ANALYSES

Carbonate de Sodium .....	1.250 grs
Chlorure de Sodium .....	1.000 grs
Nitrate de Potassium .....	250 "
Chlorhydrate d'hydroxylamine .....	50 "
Acide chlorhydrique 10 N .....	2.000 cc
Acétate d'Isoamyle .....	1.000 cc
Dithiol .....	5 grs
Molybdate de Sodium .....	0,126 grs

V	PLOMB
	Colorimétrie à la Dithizone

## PRINCIPE

La dithizone (diphenylthiocarbazone) forme un dithi-  
zonate de plomb à pH 9,5 , en milieu Cyanuré -

## I - ORGANISATION DU TRAVAIL

- On dispose d'une équipe de 4 hommes
- un aide-chimiste chargé de la préparation des solutions,  
la purification de la gamme et lectures.
  - un manipulateur chargé de la pesée, de l'établissement  
des feuilles de lecture et de l'addition du tampon et de  
la dithizone.
  - un aide-manipulateur chargé des autres opérations
  - un laveur de vaisselle

## II - RENDEMENT

Cette équipe est susceptible du rendement suivant, comp-  
te-tenu des refaits et contrôles :

320 échantillons	par jour
1900 "	" semaine
7600 "	" mois

## III - MATERIEL ET PRODUITS NECESSAIRES

Pour 3 mois de travail à cette cadence, soit 22.800 ana-  
lyses, il faut prévoir :

Matériel : 16 portoirs de fer  
35 " bois pour lecture  
800 tubes à essais pour attaque 22 x 220 jaugés  
à 50 cc  
360 tubes de lecture 15 x 160  
4 baignoires

Produits : 30 litres acide chlorhydrique, qualité courante  
30 " " nitrique  
20 kg - Citrate trisodique  
3 kg - Chlorhydrate d'hydroxylamine  
20 gr. Dithizone  
240 litres Chloroforme ( 60 litres suffisent si  
la récupération est bien faite)  
90 litres Tétrachlorure de Carbone (25 litres  
suffisent si la récupération est bien faite)  
4 kg - Cyanure de Potassium

## SOLUTION UTILISEES

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ) Qualités courantes - faire un essai à blanc sur chaque nou-  
veau bocal (1 litre → 1000 analyses)

NH<sub>3</sub> au 1/2 - faire essai à blanc par bocal (1 litre ---->  
4000 analyses)

TAMPON

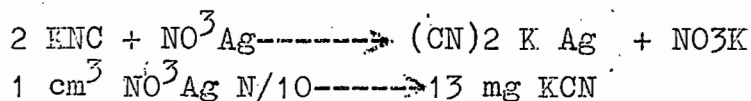
- a) Solution mère = 2,400 kg Citrate trisodique  
 0,300 kg Chlorhydrate d'Hydroxylamine  
 3,600 - Eau  
 0,400 - NH<sub>3</sub>
- b) Solution diluée = 0,500 de Solution mère  
 1,750 l - Eau  
 Quantité nécessaire solution de Cyanure  
 pour 40,5 g KCN

DITHIZONE

- a) Solution mère pour purification du tampon : 0,250 gr dithi-  
 zone, 0,5 litres tétrachlorure de carbone
- b) Solution mère pour réaction  
 50 mg dithizone  
 500 cc Tétrachlorure de carbone  
 Pour utilisation diluer 10 fois avec chloroforme  
 (-Ces deux solutions sont conservées au frigo)

CYANURE DE POTASSIUM

- Dissoudre le contenu d'un flacon dans 1 litre d'eau
  - Doser le KCN contenu
- Pour cela = prélever 50 cc de solution de KCN (à l'aide  
 d'une fiole jaugée) passer dans un ballon jaugé de 500 cc -  
 compléter avec de l'eau - bien agiter.
- Prélever 25 cc (ballon jaugé) diluer à 100 cc avec eau et  
 titrer par NO<sup>3</sup>Ag N/10 en présence de quelques gouttes d'une  
 solution à 10 % d'Iodure de Potassium, un louche opalin  
 signale la fin de la réaction (précipitation d'Iodure d'ar-  
 gent).

NITRATE D'AMMONIUM

109 gr Nitrate d'Ammonium  
 66 gr Chlorure "  
 Vol. 500 cc avec eau.

METHODE

0,5 gr pesés dans tubes jaugés à 50 cc ajouter (burette)  
 1 cc HCL et 1 cc NO<sup>3</sup>H (qualité courante) - attaquer 20 mn  
 au bain-marie bouillant - ajouter eau déminéralisée jusqu'au  
 trait de jauge et remettre 30 minutes au bain-marie bouillant  
 - faire refroidir, compléter au trait de jauge, agiter,  
 laisser déposer.

Pipeter 5 cm<sup>3</sup> de Solution dans un tube de lecture ajouter  
 0,5 cc d'ammoniaque au 1/2, 7 cm<sup>3</sup> de tampon dilué et 5 cm<sup>3</sup>  
 de dithizone pour réaction - agiter 30 secondes et comparer  
 à la gamme.

CONFECTION DE LA GAMME

On part d'une Solution aqueuse de nitrate de plomb titrant  
 0,1 gr/l de Pb - (100 l/cc)



.../...  
 Prélever 1 cm<sup>3</sup> de cette Solution et diluer à 100 cc ce qui donne une teneur de 1 g/cc.

Dans chacun des 10 tubes de la gamme, mettre 0,5 cc de solution de nitrate - Chlorure d'Ammonium - puis les quantités suivantes de liqueur de Pb à 1 g/cc =

1er tube	-	Solution de Pb	= 0	eau 5 cc	lecture	= 0
2ème	"		0,5	4,5		0,5
3ème	"	:	1,0	4	:	1,0
4ème	"	:	1,5	3,5	:	1,5
5ème	"	:	2,0	3	:	2,0
6ème	"	:	2,5	2,5	:	2,5
7ème	"	:	3,0	2	:	3,0
8ème	"	:	3,5	1,5	:	3,5
9ème	"	:	4,0	1	:	4,0
10ème	"	:	4,5	0,5	:	4,5

Le chiffre lu  $\times 20$  = Pb ppm

En raison des variations importantes et fréquentes des teneurs en Pb, on a pris l'habitude de préparer simultanément une gamme "forte" dont les teneurs sont doubles de celles décrites ci-dessus en prenant les mêmes volumes et en partant d'une solution plombée à 2 /cc (1 cc de solution mère diluée à 50 cc) - les chiffres lus sont doublés avant leur inscription sur la feuille de lecture.

#### PRÉPARATION

- On prépare une solution mère qui permettra de faire 2500 dosages (environ 1 semaine 1/2 de travail à la cadence normale) - Pour cela, on fait dissoudre dans 3 litres 600 d'eau, 2 kg 400 de Citrate trisodique et 0,320 kg de Chlorhydrate d'Hydroxylamine.

Après dissolution on ajuste le pH à 9,5 par addition d'environ 0,400 litres d'ammoniaque.

#### PURIFICATION

1 - Traitement à la dithizone (pour éliminer toutes impuretés régissant avec la dithizone)

- On utilise une solution à 0,5 gr/l de dithizone dans le tétrachlorure de carbone.

- Dans le flacon de 10 litres en vinyle, où l'on a fabriqué le tampon, ajouter 60 cc de dithizone et 200 cc CCl<sub>4</sub> - agiter fortement 5 minutes, décanner la phase organique qui est devenue rouge violacée.

- Recommencer l'opération jusqu'à ne plus avoir de coloration rose de la dithizone (qui conserve sa couleur verte) - en général deux opérations suffisent.

2 - Traitement au chloroforme (pour éliminer la dithizone pouvant rester du traitement précédent)

- ajouter 200 cc de chloroforme, bien agiter, décanner

- recommencer l'opération jusqu'à ce que le chloroforme décanté soit absolument incolore.

#### REMARQUES

1 - Pour ces opérations le Tétrachlorure de Carbone et le Chloroforme utilisés sont uniquement des produits de récupération (voir à ce chapitre) -

- 2 - Le Chloroforme utilisé pour le dernier lavage (qui est incolore) est mis de côté, il servira au premier lavage de la prochaine opération.
- 3 - Pour la commodité et la rapidité des opérations, les décantations de phases organiques sont faites grossièrement - une petite partie de solution tampon est entraînée à chaque fois lorsque la purification est terminée les liqueurs de lavage sont longuement et soigneusement décantées - la partie aqueuse est mise de côté et sera jointe au traitement de la prochaine solution mère. Les phases organiques sont traitées en vue de la récupération du  $\text{CCL}_4$  et  $\text{CHCl}_3$ .

#### RECUPERATION DES SOLVANTS ORGANIQUES

##### Chloroforme

On réunit, après une décantation grossière, le solvant contenu dans les tubes de lecture et les solutions de traitement récupérées après purification du tampon.

Dans une boule à décanter, on sépare soigneusement toute trace de solution aqueuse et la phase organique est ensuite distillée (sans précautions spéciales).

La première portion de liquide distillé (50 cc environ) n'est pas conservée - on distille ensuite les 9/10 du liquide.

##### Tétrachlorure

Les jus provenant du 1er traitement du tampon en vue de sa purification, sont réunis dans une bonbonne.

On leur ajoute environ 40 g de chaux par litre, agite vivement et laisse reposer 4 heures.

On ajoute ensuite 70 cc par/d'acide sulfurique concentré, agite et laisse reposer une nuit.

On décante ensuite la phase organique et la distille.

VI	ZINC
	par Colorimétrie à la Dithizone

## PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la formation du dithizonate de zinc à pH 5,5 en présence d'hyposulfite de Sodium pour éliminer les interférences dues au cuivre et au plomb. L'appréciation des teneurs s'effectue par comparaison des teintes obtenues avec celles d'une gamme d'étalons.

## MODE OPERATOIRE

### 1) Mise en solution

- Peser et introduire dans un tube en pyrex 24 x 280 jaugé à 50 cm<sup>3</sup> par un trait circulaire 0,5 g de sol préalablement séché, broyé et tamisé à 120 mesh.
- Ajouter dans chaque tube 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique et 1 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentrés.
- Effectuer l'attaque au bain-marie bouillant pendant 30 minutes en milieu acide concentré, puis pendant 30 minutes en milieu acide dilué après avoir amené le volume de la liqueur acide sensiblement au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée.
- L'attaque terminée, sortir les tubes du bain-marie ; laisser refroidir.
- Ajuster au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. Homogénéiser par une rapide agitation.
- Laisser décanter au minimum 2 heures.

### 2) Détermination des teneurs

- Introduire une prise aliquote de 0,5 à 2 cm<sup>3</sup>, selon les teneurs présumées, dans un tube en pyrex 18 x 180 (une liqueur légèrement trouble ne gêne pas).
  - Compléter le volume à 5 cm<sup>3</sup> avec de l'acide chlorhydrique 0,25 N.
  - Amener le pH à 5 par addition de 5 cm<sup>3</sup> d'une solution tampon contenant 60 g d'hyposulfite de sodium par litre.
  - Ajouter 5 cm<sup>3</sup> d'une solution de dithizone à 0,002 % dans le tétrachlorure de carbone.
  - Agiter 4 fois 20 secondes mécaniquement, en attendant environ 20 secondes entre deux agitations successives.
  - Comparer la coloration obtenue avec celle d'une gamme de témoins échelonnée de 0 à 5
- Entre 0 et 3 il est possible, avec une certaine habitude, dévaluer 2/10.

### 3) Sensibilité et reproductibilité

La sensibilité maximum dans ces conditions est de 10 ppm. Entre 50 et 500 ppm, la reproductibilité est de l'ordre de  $\pm 12\%$ .

### 4) Gamme d'étalons

10 témoins, contenant 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3 - 3,5 - 4 et 5 de zinc sont préparés selon le même mode opératoire à partir d'une solution contenant 1 cm<sup>3</sup> de zinc.

Ces étalons sont stables 6 heures si l'on prend soin de ne pas les exposer directement à la lumière solaire.

## SOLUTIONS ET REACTIFS UTILISES

### Solution tampon

- Dissoudre dans 8,5 l. d'eau déminéralisée :
  - 1500 g d'acétate de sodium à 3 molécules d'eau.
  - 600 g d'hyposulfite de sodium à 5 molécules d'eau.
  - 40 g de chlorhydrate d'hydroxylamine.
- Purifier par agitation mécanique avec une solution de dithizone dans le tétrachlorure de carbone, concentrée d'abord, diluée ensuite, jusqu'à non réactivité des éléments réagissant avec la dithizone à ce pH (5,5 - 6).
- Siphonner la phase organique
- Stocker dans des flacons de polyéthylène de 10 l.

### Solutions de dithizone

La solution utilisée à 0,002 % est préparée journalièrement par dilution avec du tétrachlorure de carbone d'une solution-mère à 0,010 % dans le chloroforme; cette dernière est stable 3 à 4 jours si l'on prend la précaution de la conserver dans un endroit frais et à l'abri de la lumière. Elle est préparée par dissolution de 0,05 g de dithizone dans le chloroforme (500 cm<sup>3</sup>).

### Solutions-étalons de zinc

Peser et dissoudre 2,084 g de chlorure de zinc dans un minimum d'acide chlorhydrique concentré. Compléter à 1000 cm<sup>3</sup> avec de l'acide chlorhydrique 0,25 N. Cette solution est à 1000 µ/cc. Elle est stable plusieurs mois.

A partir de cette solution préparer 100 cc d'une solution à 100 µ/cc par dilution avec de l'acide chlorhydrique 0,25 N. En analyse continue, elle est utilisée jusqu'à épuisement.

Chaque semaine préparer 100 cc d'une solution à 1 µ/cc par dilution de la précédente avec de l'acide chlorhydrique 0,25 N.

VII	BORE
	Colorimétrie à la Dianthrimide

## I - PRINCIPE

Le Bore donne, avec la dianthrimide, en milieu acide sulfurique concentré une coloration vert à bleu foncé selon les concentrations -

Méthode valable pour des quantités de l'ordre de 0 à 5 µ dans la prise d'essai soit, dans les conditions du mode opératoire indiqué 0 à 0,5 mg/l dans les eaux et 0 à 250 ppm dans les sols -

### INTERFERENCES

L'interférence la plus importante est celle des nitrates qui perturbe considérablement le dosage, il est nécessaire de détruire les nitrates par réduction au chlorhydrate d'hydroxylamine à raison de 300 mg de chlorhydrate par mg de  $\text{NO}_3^-$  présent dans la prise d'essai -

## II - PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES

N.B. En raison de la présence de B dans les verres (pyrex en particulier) il faut opérer le plus possible en récipients de Silice ou de verre blanc -

Le fait de travailler en milieu sulfurique concentré nécessite de conserver toutes les solutions (essais et réactifs en dessiccateur - on utilise uniquement de l'eau permutée .

### Produits

- Acide chlorhydrique 0,1 N
- Acide sulfurique concentré
- Eau de chaux fraîchement préparée
- Dianthrimide
  - a) solution-mère = 400 mg de dianthrimide dans 100 cc d'acide sulfurique (conserver au réfrigérateur)
  - b) solution d'utilisation  
5 cc de solution-mère dilués avec 95 cc d'acide sulfurique concentré - dilution à effectuer le jour de l'emploi.
- Chlorhydrate d'hydroxylamine

### Matériel

18 creusets de Silice forme haute de 30 cc (pour séries de 10 échantillons) ou 28 pour séries de 20

## III - MODE OPERATOIRE

- Il faut avant tout vérifier la présence de nitrates et les doser si nécessaire - ajouter à la série d'échantillons un "blanc".

- Peser 100 mg de sol dans un creuset de Silice
- Ajouter 10 cc d'acide chlorhydrique 0,1 N et chauffer doucement sur bain sable (50 à 60°) durant 20 minutes -

.../... 277

- Neutraliser en ajoutant goutte à goutte de l'eau de chaux en présence de phénolphthaléine comme indicateur -
- Lorsque la teinte rose est obtenue, passer en fiole jaugée de 50 cc, compléter avec de l'eau permutée, bien agiter -
- Prélever une aliquote de 10 cc (20 mg d'échantillon) dans un creuset de Silice -

#### Préparation de la gamme

- Ajouter à la série 7 creusets de silice dans lesquels on a placé les quantités ci-dessous de solution étalon à 1  $\mu$ /cc de B
- |         |     |   |                           |               |   |                    |   |
|---------|-----|---|---------------------------|---------------|---|--------------------|---|
| creuset | 0   | = | 0 cc de sol <sup>on</sup> | à 1 $\mu$ /cc | + | 10 cc eau permutée |   |
|         | 0,5 | = | 0,5                       | :             |   | + 9,5              | : |
|         | 1   | = | 1,0                       | :             |   | + 9                | : |
|         | 2   | = | 2,0                       | :             |   | + 8                | : |
|         | 3   | = | 3,0                       | :             |   | + 7                | : |
|         | 4   | = | 4,0                       | :             |   | + 6                | : |
|         | 5   | = | 5,0                       | :             |   | + 5                | : |

- Verser/chaque creuset (éch<sup>ons</sup>, blanc, et gamme) 2 cc d'eau de chaux -

#### En présence de nitrates

Ajouter dans tous les creusets la quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine nécessaire à la destruction des nitrates dans l'échantillon le plus chargé - à raison de 300 mg de chlorhydrate par mg de  $\text{NO}_3^-$  présent - ajouter de l'eau de chaux jusqu'à neutralisation (faire des essais à la touche sur papier pH) -

#### Dans tous les cas (présence ou absence de nitrates)

- Aller à sec sous éfiri-radiateur

En cas de présence de nitrates (adjonction de chlorhydrate d'hydroxylamine) ou de teneurs élevées en matières organiques, placer ensuite durant 15 minutes dans un four à moufle réglé à 300° -

- Laisser refroidir, puis ajouter 5 cc de solution diluée de dianthrimide - placer alors les creusets dans une étuve réglée à 90°c durant 3 heures

- Au sortir de l'étuve diluer avec 5 cc d'acide sulfurique concentré, bien agiter avec un fort agitateur et laisser refroidir dans un dessiccateur - veiller à ne pas remuer le dessiccateur afin d'obtenir une bonne décantation du résidu - si on n'obtenait pas une solution parfaitement limpide centrifuger 5 minutes à 4000 tours/mi-nute -

- Prélever le liquide clair et effectuer la colorimétrie à 620 m $\mu$  - ou évaluer les couleurs à l'oeil, dans de petits tubes à essai -

VIII	Ni
	colorimétrie à 1'α - furildioxime

### PRINCIPE

Colorimétrie de la teinte jaune que donne le nickel avec 1'α - furildioxime en solution benzène.

Le cuivre interfère lorsque sa teneur est plus de 30 fois supérieure à celle du nickel. En-dessous de ce rapport on peut le négliger.

Le  $\text{Fe}^{++}$  générerait mais l'attaque au bisulfate le transforme en  $\text{Fe}^{+++}$ . Toutefois lorsque la matière organique présente est trop importante, il faut l'éliminer soit par calcination, soit par attaque à l'eau régale.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

- 2 l acide chlorhydrique
- 2 l ammoniacque
- 4 g α - furildioxime
- 6 l benzène cristallisable
- 0,150 l alcool absolu
- 1 g poudre de nickel pur
- 1,5 Kg bisulfate de potassium fondu
- 400 tubes à essai de 25 x 250 mm
- 200 tubes à essai de 18 x 180 avec bouchons polyéthylène
- 2 burettes de 50 cc au 1/10e
- 1 burette de 10 cc au 1/20e
- 2 pipettes de 2 cc

### PREPARATION DES SOLUTIONS

#### Acide chlorhydrique ~N

Mélanger 40 cc d'acide chlorhydrique avec 400 cc d'eau permutée.

#### Solution tampon

Dissoudre 20 g de citrate tri-ammonique dans 200 cc environ d'eau permutée, passer en fiole jaugée de 1 l, ajouter 130 cc d'ammoniacque, compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter et vérifier le pH qui doit être compris entre 9 et 10,3. Conserver en flacon de plastique.

### Solution d' $\alpha$ -furildioxime

Peser 300 mg d' $\alpha$ -furildioxime dans un bécher de 50 cc. Dissoudre par 10 cc d'alcool éthylique absolu que l'on ajoute par petites fractions. A chaque fois, agiter et verser la solution dans une fiole jaugée de 100 cc que l'on rebouche soigneusement à chaque fois. Quand la dissolution est terminée, compléter au trait de jauge avec du benzène. Cette solution peut être conservée une semaine. La teinte jaune qui se développe à la longue ne gêne pas.

### Solution étalon de Nickel à 100 $\gamma$ /cc

Dissoudre 50 mg de nickel en poudre dans 10 cc d'acide nitrique à 25 %. Passer en fiole jaugée de 500 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

### GAMME D'ETALONNAGE

A préparer chaque jour avant l'addition d' $\alpha$ -furildioxime dans les échantillons.

Préparer une solution à 5  $\gamma$ /cc de Ni : pipeter 5 cc de solution étalon à 100  $\gamma$ /cc, les placer dans une fiole jaugée de 100 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

Prendre 10 tubes à essai de 18 x 180, renfermant chacun 5 cc de solution tampon mesurée avec une burette graduée au 1/20. Ajouter dans chacun les quantités suivantes de solution à 5  $\gamma$ /cc de Ni.

TENEUR ( $\gamma$ /cc)	SOLUTION A 5 $\gamma$ /cc de Ni (cc)
---------------------------	--

0	0
0,5	0,1
1,0	0,2
1,5	0,3
2,0	0,4
2,5	0,5
3,0	0,6
3,5	0,7
4,0	0,8
5,0	1,0

En même temps que dans les échantillons, ajouter 1 cc de solution d' $\alpha$ -furildioxime et agiter vigoureusement 2 minutes.

Le zéro doit être incolore, les autres ont des teintes jaunes croissantes de la phase organique.



## MODE OPERATOIRE

- Peser 0,2 g d'échantillon dans un tube à essai de 25 x 250.
- Calciner sur bec de gaz en tenant très incliné jusqu'à disparition des matières organiques.
- Ajouter 1 g de bisulfate de potassium (préalablement réduit en poudre) mesuré avec un godet en plastique.
- Chauffer sur bec de gaz jusqu'à obtenir une fusion tranquille et la poursuivre encore 2 minutes.
- Laisser refroidir en tournant le tube de façon à obtenir un mince dépôt sur les parois.
- Ajouter alors 5 cc d'acide chlorhydrique N (mesurés à la burette).
- Chauffer légèrement en bain marie, jusqu'à la dissolution complète du culot.
- Bien agiter, laisser refroidir.
- Préparer des tubes à essai 18 x 180 numérotés et garnis de 5 cc de solution tampon.
- Pipeter 2 cc de solution d'attaque et les placer dans les tubes à essai préparés.
- Ajouter, avec une burette graduée au 1/10e, 1 cc de solution d' $\alpha$ -furildioxime. Boucher les tubes.
- Agiter vigoureusement 2 minutes.
- Comparer la teinte jaune de la phase organique à celle de la gamme.
- Si la teinte était trop forte, ajouter 1 cc ou plus de benzène exactement mesurés, agiter, puis comparer à nouveau.

## CALCULS

$$\text{Ni (ppm)} = \frac{\text{Lecture } (\gamma/\text{cc}) \times \text{Volume d'attaque} \times \text{Volume phase organique}}{\text{Prise d'essai en g} \times \text{Volume aliquote en cc}}$$

dans les conditions habituelles

$$\text{Ni (ppm)} = \text{Lecture } (\gamma/\text{cc}) \times 12,5$$

IX	Sb
	colorimétrie à la rhodamine B

### PRINCIPE

Ccolorimétrie du complexe rouge, extractible au benzène, que donne la rhodamine B avec l'antimoine.

### PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DOSAGES

20 l acide chlorhydrique  
 1 l acide nitrique  
 1,5 l benzène  
 25 g chlorhydrate d'hydroxylamine  
 1 g rhodamine B  
 250 cc hypochlorite de potassium  
 25 g tartrate double de potassium et d'antimoine  
 400 tubes à essai 25 x 250, jaugés à 20 cc  
 200 tubes à essai 18 x 180 bouchés polyéthylène  
 1 burette de 50 cc au 1/10e  
 1 burette de 25 cc au 1/10e  
 2 burettes de 25 cc au 1/20e

### GAMME D'ETALONNAGE

A préparer journellement : stable 2 heures.

- Préparer une solution à 5 γ/cc de Sb :  
 prélever très exactement 1 cc de solution étalon, passer en fiole jaugée de 200 cc, ajouter HCl 6 N pour compléter au trait de jauge. Bien agiter.
- Préparer 9 tubes à essai de 18 x 180.
- Ajouter, dans l'ordre, les solutions suivantes :

TENEUR (γ/cc)	HCl 6 N (cc)	SOLUTION A 5 γ/cc Sb (cc)		Hypo- chlorite à 1° (cc)	
0	5	0		0,2	
0,5	5	0,1		0,2	
1,0	5	0,2		0,2	
1,5	5	0,3		0,2	
2,0	5	0,4	Agiter	0,2	
2,5	5	0,5	1 minute	0,2	
3,0	5	0,6		0,2	
4,0	5	0,8		0,2	
5,0	5	1,0		0,2	

La réduction et le développement de la coloration sont ensuite effectués en même temps que les échantillons.  
 (voir mode opératoire n° 7).

## PREPARATION DES SOLUTIONS

### ACIDE CHLORHYDRIQUE 6 N

Diluer 500 cc d'acide concentré ( $D = 1,18$ ) ou 600 cc d'acide  $D = 1,16$ , avec de l'eau permutée, compléter le volume à 1000cc.

### CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE A 1 %

Peser 2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans un bécher de 100 cc, dissoudre par quelques cc d'eau permutée, passer en fiole jaugée de 100 cc, ajouter 9 cc d'acide chlorhydrique concentré, compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

### RHODAMINE B A 0,05 %

Peser 100 mg de rhodamine B dans un petit bécher, faire dissoudre dans acide chlorhydrique  $\approx 2$  N (acide 6 N préparé ci-dessus dilué 3 fois), passer en fiole jaugée de 200 cc, compléter au trait de jauge avec HCl  $\approx 2$  N.

### SOLUTION ETALON D'ANTIMOINE A 1 mg/cc

Peser 2,780 g de tartrate double de potassium et d'antimoine, faire dissoudre dans l'acide chlorhydrique  $\approx 6$  N, passer en fiole jaugée de 1 l et compléter le volume avec HCl  $\approx 6$  N. Cette solution est très stable.

### SOLUTION D'HYPOCHLORITE DE POTASSIUM A 1° (à faire journalièrement)

Prélever 10 cc d'hypochlorite à 10° (solution du commerce). Passer en fiole jaugée de 100 cc et compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée.

## MODE OPERATOIRE

- 1- Peser 0,5 g d'échantillon dans des tubes à essai de 25 x 250, jaugés à 20 cc.
- 2- Ajouter 5 cc d'acide chlorhydrique concentré et 0,5 cc d'acide nitrique concentré.
- 3- Attaquer dans bain-marie bouillant, durant 30 minutes en agitant toutes les 10 minutes.
- 4- Après attaque, retirer du bain-marie, laisser refroidir, puis compléter le volume au trait de jauge avec  $\text{HCl} \approx 6 \text{ N}$ . Bien agiter, laisser reposer jusqu'à complète décantation.
- 5- Préparer une série de tubes à essai de 18 x 180 (avec bouchons polyéthylène) numérotés. Mesurer dans chacun 6 cc d' $\text{HCl} \approx 6 \text{ N}$ .
- 6- Prélever, avec une pipette, 2 cc de solution d'attaque et les placer dans les tubes à essai préparés en 5.
- 7- Aligner sur la paillasse :
  - les tubes de la gamme d'étalonnage
  - les tubes des échantillonsPréparer 3 burettes :
  - une burette de 25 cc graduée au 1/10, remplie de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine
  - une burette, de 25 cc au 1/20, garnie de rhodamine B
  - une burette de 25 cc au 1/20, garnie de benzène
- 8- Ajouter dans tous les tubes 0,5 cc de chlorhydrate d'hydroxylamine. Agiter. Laisser reposer 3 minutes.
- 9- Ajouter 1,5 cc de rhodamine B. Bien agiter.
- 10- Ajouter 1 cc de benzène. Boucher les tubes. Agiter vigoureusement 1 minute.

Comparer la coloration rouge framboise de la phase organique avec celles de la gamme d'étalonnage. En cas de coloration trop forte on peut ajouter un ou plusieurs cc de benzène pour diluer la phase organique.

## CALCULS

$$\text{Sb (ppm)} = \frac{\text{Lecture } \gamma/\text{cc} \times \text{Volume d'attaque} \times \text{Volume phase organique}}{\text{Prise d'essai en g} \times \text{Volume aliquote en cc}}$$

Dans les conditions habituelles :

$$\text{Sb (ppm)} = \text{Lecture } \gamma/\text{cc} \times 20$$

!	X	!	Sn	!
!		!		!
		!	colorimétrie à la Galleine	!
		!	(méthode Barbelet)	!

### PRINCIPE

En chauffant au rouge sombre (450°) l'échantillon mélangé à de l'iodure d'ammonium, l'iodure stannique formé ( $I^4Sn$ ) se sublime et est condensé sur la paroi froide du tube à essai où a lieu l'opération. Cet iodure est redissous et on effectue la colorimétrie à la Galléine (pyrogallol phtaléine 4 - 5, dihydroxyfluorescéine).

### PREPARATION DES SOLUTIONS

#### Acide chlorhydrique N dans l'alcool

Mesurer 50 cc d'acide chlorhydrique, les passer dans un ballon jaugé de 500 cc. Ajouter 250 cc d'eau permutée, puis compléter au trait de jauge avec de l'alcool éthylique pur.

#### Solution tampon pH 2,4

Dans 3 béchers de 250 cc, peser :

- n° 1 : 50 g d'acide monochloracétique
- n° 2 : 50 g de monochloracétate de sodium
- n° 3 : 25 g de chlorhydrate d'hydroxylamine

Ajouter 100 cc d'eau permutée dans chacun et faire dissoudre.

Mélanger les solutions des béchers n° 1 et 2. Quand le mélange est refroidi, le passer en fiole jaugée de 1000 cc, ajouter le contenu du bécher n° 3 et compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Passer en flacon de verre jaune. Cette solution est conservée au frigo, elle est stable une semaine.

#### Solution de Galléine

Peser 10 mg de galléine dans un bécher contenant 100 cc d'alcool éthylique pur. Tiédir au bain-marie (50°). Laisser refroidir la solution saturée. Filtrer dans une fiole jaugée de 200 cc, compléter au trait de jauge avec de l'alcool éthylique pur.

#### Solution étalon d'étain à 1 mg/cc

Peser 100 mg d'étain pur en pastilles. Attaquer dans un bécher de 100 cc forme haute par 10 cc d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter ensuite 10 cc d'eau permutée, puis, par petites fractions et en agitant 0,5 g de bromate de potassium. Chauffer jusqu'à décoloration complète. Passer en fiole jaugée de 100 cc et compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée.

### GAMME D'ETALONNAGE

- Préparer une solution à 5 %/cc de Sn :  
pipeter très exactement 0,5 cc de solution étalon à 1 mg/cc.  
passer en fiole jaugée de 100 cc. Compléter au trait de jauge avec HCl N dans l'alcool.
- Préparer une série de 8 tubes à essai, bouchés, de 18 x 180, jaugés à 10 cc. Ajouter, dans l'ordre :

TENEUR (%/cc)	SOLUTION Sn 5%/cc (cc)	SOLUTION TAMPON (cc)
------------------	------------------------------	----------------------------

0	0	0,4
0,5	0,1	0,4
1,0	0,2	0,8
1,5	0,3	1,2
2,0	0,4	1,6
3,0	0,6	2,4
4,0	0,8	3,2
5,0	1,0	4,0

Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée.

Bien agiter.

Ajouter dans chaque tube 1 cc de solution de Galléine. Agiter 30 sec.

Laisser reposer 15 minutes.

Cette gamme est stable 6 heures.

### MODE OPERATOIRE

- Dans un tube à essai de 18 x 180, peser 0,2 g d'échantillon. Ajouter 0,5 g d'iodure d'ammonium broyé. Bien mélanger par rotation du tube.
- En tenant le tube très incliné, chauffer doucement sur une petite flamme le fond du tube contenant le mélange. La partie supérieure du tube reste froide, il ne doit pas se dégager de fumées. Après quelques minutes, augmenter le chauffage du bas du tube jusqu'à atteindre le rouge sombre. Maintenir 15 minutes à cette température.
- Laisser refroidir.
- Ajouter 5 cc d'acide chlorhydrique N dans l'alcool, boucher et laisser décanter.
- Pipeter 1 cc de solution claire et les placer dans des tubes à essai de 18 x 180, jaugés à 10 cc.
- Ajouter 4 cc de solution tampon.
- Chauffer doucement jusqu'à décoloration complète. La solution doit alors être parfaitement limpide et incolore.
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée, bien agiter.
- Ajouter 1 cc de solution de Galléine.
- Agiter vigoureusement 30 secondes.
- Laisser reposer 15 minutes avant de comparer les teintes obtenues à celles de la gamme d'étalonnage.

XI	As
	Déplacement d' $\text{AsH}_3$ et examen des taches obtenues sur papier au $\text{HgCl}_2$

## PRINCIPE

L'arsenic est amené sous forme de  $\text{As}_2\text{O}_5$ , puis réduit par l'hydrogène naissant. L'hydrogène arsénié formé passe sur un papier imprégné de chlorure mercurique en donnant une tache jaune brun à brun, mélange des composés  $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$  (jaune) et  $\text{As}(\text{HgCl})_3$  (brun).

## MISE EN SOLUTION

Diverses attaques sont utilisées :

### Végétaux

Déterminer l'humidité à  $100^\circ$ . Prélever 50 g de matière, mettre à digérer avec la quantité nécessaire d'eau ( $\text{NO}_3\text{H}$  à 2 ou 2,5 %) pour recouvrir la substance.

On peut : soit chauffer à  $80 - 90^\circ$  dans un vase couvert et maintenir ensuite 3 ou 4 heures à  $60 - 70^\circ$ ,

soit laisser en contact 24 heures au moins à froid.

Le premier procédé est préférable.

Prélever une partie de la liqueur de décoction (100 cc par exemple sur 1 l) et la chauffer jusqu'à fumées blanches avec 15 à 20 cc de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à  $66^\circ\text{B} + 2$  à 3 cc de  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Quand la masse noircit, on ajoute quelques gouttes de  $\text{NO}_3\text{H}$  à plusieurs reprises jusqu'à ce que le produit ne fonce plus.

Laisser refroidir à  $100^\circ$ , ajouter un peu d'eau froide avec précautions, l'ébullition produit un dégagement de vapeurs nitreuses.

Concentrer et recommencer l'opération jusqu'à disparition de l'odeur nitreuse.

### Matières animales

L'attaque se fait sur 2 à 5 g avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrés. Il faut des quantités assez importantes de ce dernier, en plusieurs additions et l'élimination des produits nitreux est assez longue. Toutefois l'appareil de Pien permet des attaques de matières animales en utilisant peu d'acides : l'échantillon est attaqué dans un petit ballon par de petites fractions d'acides. Les vapeurs dégagées sont condensées et remises en attaque de temps à autre, par le jeu d'un robinet.

### Eaux

Opérer sur 100 cc, concentrer avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à  $66^\circ\text{B}$  (20 cc). Si la liqueur brunit, ajouter quelques gouttes d'acide nitrique. En chasser l'excès comme précédemment.

## Terres

Attaquer 2 g (séchés à 100°) par 20 cc d' $\text{NO}_3\text{H}$  puis par  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Diluer, faire volume à 200 ou 250 cc. Mélanger, laisser décanter et prélever une quantité pouvant renfermer de 0,02 à 0,2 mg d'As.

Dans l'essai, si le résultat est en dehors de ces limites, recommencer sur un volume plus faible.

Quelle que soit la substance attaquée, la liqueur résultant de l'attaque nitro-sulfurique est placée dans un flacon d'attaque d'un appareil de Marsch avec 8 à 10 g de Zn pur et quelques cc d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  pur.

A la sortie de l'appareil, l'on place une bande de papier imbibé d' $\text{HgCl}_2$  (voir fabrication plus loin). Lorsque la réaction est terminée, comparer la tache obtenue à une gamme.

## PREPARATION DES PAPIERS ET DE LA GAMME

Imbiber des feuilles de papier filtre d'une solution alcoolique à 4 % d' $\text{HgCl}_2$ . Sécher sans dépasser 50°. Faire ensuite divers essais en partant d'une solution connue d' $\text{As}_2\text{O}_3$  dans de l'eau sulfurique de façon à obtenir les quantités 0,01 mg, 0,03 - 0,06 - 0,10 mg etc...

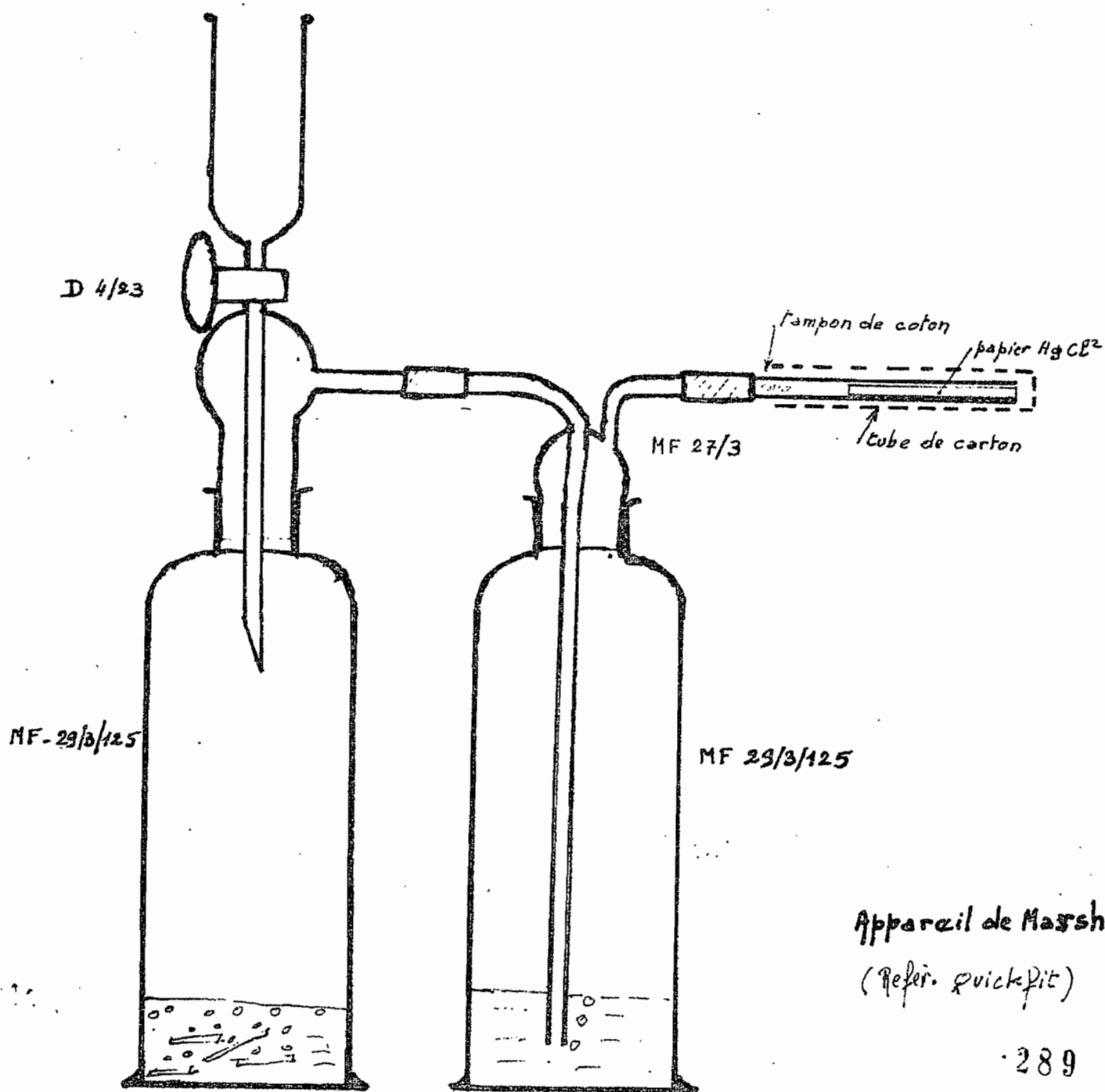
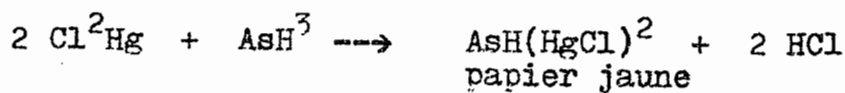
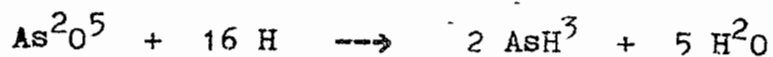
Conserver cette gamme à l'abri de la lumière.

## REMARQUES

- 1- Procéder toujours dans les mêmes conditions acides, dilutions, etc ...
- 2- La présence de produits nitreux doit être absolument évitée, elle empêcherait la formation d' $\text{AsH}_3$ .
- 3- Il y a lieu de plonger la fiole d'attaque dans de l'eau froide pour éviter la formation d' $\text{SO}_2$  puis  $\text{H}_2\text{S}$  qui s'oppose à la constitution d' $\text{AsH}_3$  et donne  $\text{As}_2\text{S}_3$ .
- 4- Entourer le tube de papier réactif de clinquant ou carton pour éviter l'action de la lumière sur  $\text{HgCl}_2$ .
- 5- Faire toujours un essai à blanc avec mise en œuvre de tous les réactifs afin de s'assurer qu'ils ne contiennent pas d'As.
- 6- Si le produit examiné contient du fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  des produits nitreux entraînent de l'As.
- 7- Employer pour le papier réactif la même qualité de papier à pores très fins, sinon, selon la texture, les taches sont plus ou moins longues, pour un même résultat.
- 8- Pour régulariser le dégagement d' $\text{As}_2\text{H}_3$  on peut placer au contact du zinc, un fil de platine.
- 9- On peut augmenter la coloration des taches en trempant, après qu'elles sont formées, le papier dans une solution d'iodure de potassium à 10 %.



# REACTIONS DU DOSAGE



XII	V
	colorimétrie à la 3-3' diméthylnaphtidine

## PRINCIPE

Colorimétrie du complexe rose violet que donne le vanadium avec la 3-3' diméthylnaphtidine. Le chrome interfère, on le sépare par extraction du vanadium sous forme d'oxinate, par le chloroforme.

## PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES POUR 1000 DETERMINATIONS

(par séries de 20 échantillons)

- 5 kg soude caustique
- 2 kg acétate de sodium cristallisé (3 H<sup>2</sup>O)
- 7 l acide acétique
- 9 l chloroforme
- 0,2 kg oxine (hydroxy-8-quinoléine)
- 1,5 kg carbonate de sodium anhydre
- 4 l acide phosphorique
- 1 g métavanadate de sodium
- 2 g de 3-3' diméthylnaphtidine
- 50 creusets de nickel Ø 30 mm
- 80 tubes à essai 18 x 180 jaugés à 10 cc, bouchés
- 40 tubes à essai 18 x 180 jaugés à 20 cc, bouchés
- 25 ampoules à décanter de 50 cc
- 2 pipette jaugées de 10 cc.

## PREPARATION DES SOLUTIONS

### Tampon acétique

Peser 200 g d'acétate de sodium, faire dissoudre à l'eau, ajouter 100 cc d'acide acétique, compléter le volume à 1 litre avec de l'eau bidistillée.

### Oxine

Peser 20 g d'oxine, faire dissoudre dans du chloroforme, compléter le volume à 1 litre avec du chloroforme.

### Diméthylnaphtidine

Peser 100 mg de 3-3' diméthylnaphtidine, faire dissoudre dans l'acide acétique, compléter le volume à 100 cc avec de l'acide acétique.

### Solution étalon de vanadium à 1 mg/cc de V

Solution mère : peser 0,239 g de métavanadate de sodium (séché à 105°), faire dissoudre à l'eau bidistillée, passer en fiole de 100cc et compléter au trait de jauge avec eau bidistillée. Bien agiter.

Solution à 5 /cc de V : Prélever très exactement 1 cc de solution à 1 mg/cc de V, passer en fiole jaugée de 200 cc, compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.

#### MODE OPERATOIRE

##### 1- Attaque :

Peser 0,5 g d'échantillon dans un creuset de nickel. Ajouter 2,5 g de soude caustique en pastilles. Chauffer avec précautions jusqu'à fusion tranquille. Laisser bien refroidir, ajouter environ 10 cc d'eau bidistillée. Quand la dissolution est terminée, passer en tubes à essai jaugés à 10 cc. Ajouter l'eau de rinçage et compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Boucher, bien agiter. Laisser reposer.

##### 2- Extraction :

- Pipeter 10 cc de solution claire, passer en ampoule à décanter 50cc
- Ajouter 5 cc de tampon acétique, puis 2,5 cc d'acide acétique et 5 cc de solution d'oxine.
- Boucher, agiter énergiquement pendant 1 minute. Laisser reposer.
- Soutirer, par le robinet, la phase organique, la récupérer dans un creuset de platine et évaporer sous épipradiateur (hotte bien ventilée).
- Ajouter 0,5 g de carbonate de soude anhydre et fondre sur bec de gaz.
- Laisser refroidir en agitant de façon à obtenir une mince couche de produit fondu.
- Reprendre par 5 cc d'eau. Faire dissoudre sur bain sable et passer en tube à essai jaugé à 10 cc. Compléter au trait de jauge. Bien agiter.

##### 3- Gamme étalon :

- Préparer 9 tubes jaugés à 20 cc. Placer dans chacun les quantités suivantes de solution à 5 γ/cc de V :  
0 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6 - 0,8 - 1 cc

##### 4- Développement de la coloration :

- Préparer des tubes jaugés à 20 cc, numérotés.
- Placer dans chacun 1 cc de la solution de reprise des échantillons.

Dans les tubes d'échantillons et les tubes de la gamme, ajouter 2,5 cc d'acide phosphorique concentré. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter. Ajouter 1 cc de diméthylnaphtidine. Bien agiter. Attendre 10 minutes et comparer les échantillons à la gamme. Les colorations sont stables une heure environ.

## QUATRIEME PARTIE

---

### LES SOLUTIONS TITREES

---

#### GENERALITES

CHAPITRE I	:	Acides
CHAPITRE II	:	Alcalino-terreux
CHAPITRE III	:	Azote
CHAPITRE IV	:	Chlore
CHAPITRE V	:	Complexométrie
CHAPITRE VI	:	Métaux
CHAPITRE VII	:	Oxydo-réducteurs
CHAPITRE VIII	:	Phosphore Silice Sulfates

## GENERALITES SUR LA PREPARATION DES SOLUTIONS TITREES

---

La préparation des solutions titrées est évidemment l'objet de très grands soins puisque la valeur des résultats dépend en très grande partie de leur exactitude.

Lorsqu'il s'agit de corps stables (bichromate de potassium, EDTA, métaux, etc ...) nous les confectionnons entièrement.

Lorsqu'il s'agit de corps dont la teneur est imprécise (acide sulfurique, ou chlorhydrique etc ...) nous utilisons généralement des ampoules renfermant des quantités exactes (Titrisol, Fixanal, etc ...) mais nous indiquons tout de même le mode de préparation, car on ne dispose pas toujours de ce matériel.

De toute façon, quelque soit le mode de préparation, les solutions obtenues sont toujours vérifiées. Elles portent une étiquette précisant :

- le titre
- la date de préparation
- un numéro

Ce numéro permet de retrouver sur le "cahier des solutions titrées" les vérifications qui ont été effectuées.

De plus, les nouvelles solutions sont toujours confectionnées avant que les anciennes ne soient complètement épuisées. Cela permet un contrôle supplémentaire en effectuant un titrage avec les deux solutions, ancienne et nouvelle.

La conservation des solutions titrées fait également l'objet de soins particuliers :

- nature du flacon
- température et éclairage du lieu de stockage.

Un excellent exercice, pour le personnel du laboratoire, consiste à faire le contrôle des solutions titrées entr'elles, selon le tableau d'intercontrôle (page 293).

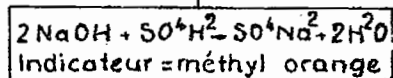
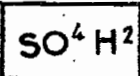
# Méthode

ou sulfate de baryte -  $SO_4H^2 + BaCl_2 \rightarrow SO_4Ba + 2HCl$

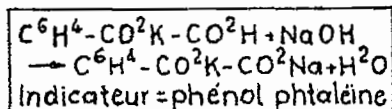
ou carbonate  $CO_3Na_2 + SO_4H^2 \rightarrow SO_4Na_2 + CO_2H^2$

de soude pur Indicateur = méthyl orange

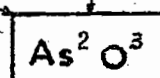
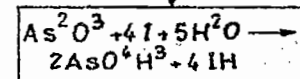
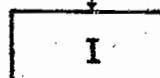
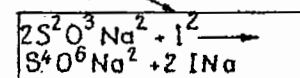
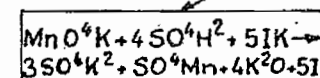
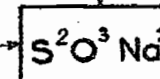
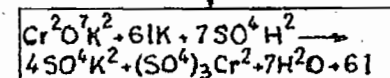
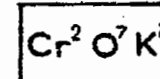
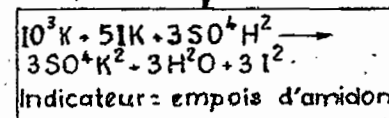
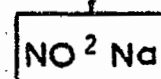
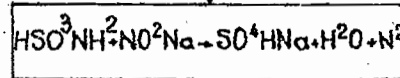
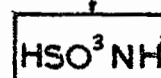
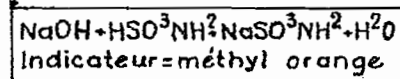
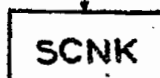
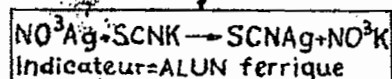
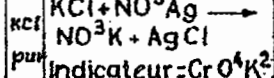
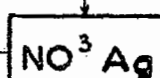
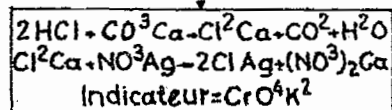
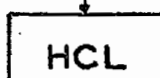
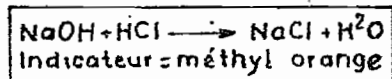
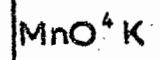
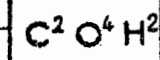
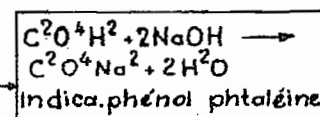
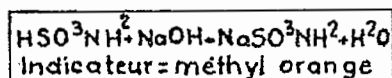
de comparaison - Solution acide type et NaOH



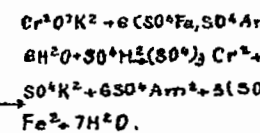
Biphthalate de K



Acide sulfamique



Titrage du permanganate par  
Sel de Mohr ou Sb ou Fe ou  $CO_2HCO_2H$



Indicateur → plus de coloration avec Fe  $Cr_2^3+$  ou diphenylamin sulfonate de bur

## INTERCONTRÔLE DES SOLUTIONS TITRÉES

## CHAPITRE I

---

### ACIDES

---

Acide chlorhydrique	.....	295
Acide sulfurique	.....	296

:	SOLUTIONS TITREES	:
:	Acide chlorhydrique	:

On doit faire une Solution approximativement N que l'on titre.  
On en déduit les dilutions à faire pour obtenir les Solutions désirées.

## I SOLUTION APPROXIMATIVEMENT N

Mesurer avec un ballon jaugé 100 cc d'acide chlorhydrique RP, les passer dans une fiole jaugée de 1 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

### Titrage de cette solution

Calciner pendant 2 h. au four électrique du Carbonate de Sodium anhydre RP en réglant la température à 250° -(ne pas dépasser) Laisser refroidir dans un dessiccateur.

Peser rapidement et très exactement 1 g de Carbonate de Sodium desséché; faire dissoudre dans le moins d'eau possible et doser avec la Solution à contrôler- en présence de méthyl-orange- s'arrêter au virage du jaune au rouge.

### Calculs

$$(A) \frac{n^{\text{cc}} \text{ de Solution versée} \times 100}{18,87} = \text{Volume de Solution}$$

(exprimé en cc) nécessaire pour faire 1 l. de Solution N/10.

$$(B) \frac{n^{\text{cc}} \text{ de solution versée} \times 100}{18,87 \times 2} = \text{Volume de Solution}$$

(exprimé en cc) nécessaire pour faire 1 l. de Solution N/20.

## II SOLUTION N/10

Mesurer très exactement, dans un ballon jaugé de 1 l., le volume de Solution approximativement N, indiqué par le calcul (A)/ Compléter le volume à 1 l. avec de l'eau permutée. Bien agiter.

### Vérification du Titre

Placer dans un erlen de 250 cc, 20 cc de Solution N/10 de Soude, 50 cc d'eau et 3 ou 4 gouttes de méthyl-orange - Titrer avec la solution à contrôler jusqu'à virage du jaune au rouge -

On doit verser 20 cc d'HCl N/10

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

## III SOLUTION N/20

Placer dans un erlen de 250, 10 cc de Solution N/10 de Soude, 50 cc d'eau et 3 ou 4 gouttes de méthyl-orange - Titrer avec la Solution à contrôler jusqu'à virage du jaune au rouge -

On doit verser 20 cc d'HCl N/20

Tolérance  $\pm$  0,1 cc



## SOLUTIONS TITREES

### Acide Sulfurique

On doit faire une première Solution de titre approximatif que l'on dose. On en déduit les quantités à prélever pour établir les diverses Solutions.

#### I SOLUTION APPROXIMATIVEMENT N/10

- Remplir une burette de 50 cc d'acide sulfurique concentré RP.
- Mesurer dans un becher de 600 cc, 55 cc d'acide sulfurique.
- Ajouter avec précautions, et en agitant, 300 cc d'eau. Laisser bien refroidir.
- Passer l'acide dilué dans un ballon jaugé de 2 l. Remplir le ballon d'eau permutée jusqu'au bas du col, bien agiter, laisser reposer jusqu'au lendemain.
- Compléter le volume jusqu'au trait de jauge, agiter longuement pour bien homogénéiser.

#### Titrage de la Solution approximative

Mesurer très exactement, dans un erlen de 250 cc, 25 cc de solution de Soude N/10. Diluer avec 50 cc d'eau permutée et ajouter 3 ou 4 gouttes de Méthyl orange.

Remplir une burette de la Solution approximativement N/10 d'acide sulfurique et doser jusqu'à virage du jaune au rouge.

$$(a) \frac{n^{\text{cc}} \text{ de Solution versée} \times 1000}{25} = \text{Volume nécessaire}$$

(en cm<sup>3</sup>) pour obtenir 1 l. de Solution N/10.

$$(b) \frac{n^{\text{cc}} \text{ de Solution versée} \times 1000}{125} = \text{Volume nécessaire}$$

(en cm<sup>3</sup>) pour obtenir 1 l. de Solution N/50

#### II SOLUTION N/10

- Prélever très exactement le volume, déterminé par le calcul (a) de Solution approximative.
- Le placer dans un ballon jaugé de 1 l., compléter le volume au trait de jauge, bien agiter.

#### Vérification du titre

Placer dans un erlen de 250 cc, 10 cc de Solution d'Iodure de Potassium (à 10% dans l'eau), puis 15 cc d'une solution d'Iodate de Potassium (à 2% dans l'eau), agiter puis ajouter 10 cc exactement mesurés de Solution d'acide sulfurique à contrôler. Une coloration brune apparaît.

Doser avec une solution titrée N/10 d'hyposulfite de Sodium.  
Quand la Solution atteint une couleur jaune paille, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon. Une coloration bleue se développe. Continuer le dosage jusqu'à disparition complète de la coloration bleue.

On doit verser 10 cc de  $S^{2-}O_3^{2-}Na^2$  N/10

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

### III SOLUTION N/50

Prélever très exactement le volume, déterminé par le calcul (b); de solution approximative.  
Le placer dans un ballon jaugé de 1 l., compléter le volume au trait de jauge, bien agiter.

#### Vérification di titre

Opérer très exactement comme il est indiqué pour la vérification du titre de la Solution N/10.

Mais ajouter 50 cc de Solution à contrôler, les volumes de réactif restent les mêmes.

Doser avec  $S^{2-}O_3^{2-}Na^2$  N/10

On doit verser 10 cc d'hyposulfite

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

## CHAPITRE II

---

### ALCALINO TERREUX

---

Calcium	- milieu $\text{NO}_3\text{K}$ N .....	299
	- milieu $\text{HCl}$ 1 % .....	300
	- du chlorure .....	301
Magnésium	- milieu $\text{HCl}$ 1 % .....	303
Potassium	- $\text{KCl}$ milieu aqueux .....	304
Sodium	- $\text{NaCl}$ milieu aqueux .....	305
	- Soude caustique .....	306

SOLUTIONS	TITREES
Ca en milieu $\text{NO}_3\text{K} \sim \text{N}$ (pour gamme C.E.)	

### SOLUTION à 10 mg/cc de Ca en MILIEU $\text{NO}_3\text{K} \sim \text{N}$

à partir de carbonate de calcium séché 48 h à 105°

- Peser 24,973 g de carbonate de calcium, dans un bécher de 500cc forme haute, recouvert d'un verre de montre.
- Mesurer, dans une éprouvette 107 cc d'acide chlorhydrique ( $D = 1,16$ ) dilué au  $\frac{1}{2}$  (soit quantité théorique + 10 %)
- Introduire, par petites fractions, l'acide par le bec du bécher. La réaction est très violente au début. Quand elle est terminée, laver soigneusement les parois et le verre de montre d'un jet de pissette.
- Dissoudre, dans un second bécher, 101 g de nitrate de potassium pur (qualité utilisée pour les extractions de capacité d'échange). Dissoudre à l'eau permutée.
- Joindre les 2 solutions dans un ballon d'un litre et compléter le volume avec de l'eau permutée. Bien agiter.

### VERIFICATION DU TITRE

Prélever, avec une pipette, 5 cc de solution à 10 mg/cc de Ca. Les passer en fiole jaugée de 50 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

Prélever 10 cc de cette solution diluée, les passer dans une fiole cylindro-conique de 250 cc et doser le calcium par complexométrie en suivant la méthode décrite page 241 du présent volume. On doit obtenir  $25 \text{ cc} \pm 0,2 \text{ cc}$  de complexon N/50.

SOLUTIONS	TITREES
Ca	
en milieu HCl	1 %

- Sécher 48 heures à l'étuve à 105° du carbonate de calcium pur.
- Peser 2,497 g du produit séché, dans un bécher de 500 cc forme haute, recouvert d'un verre de montre.
- Mesurer 16 cc d'acide chlorhydrique ( $D = 1,16$ ), et le diluer avec une quantité égale d'eau permutée.
- Introduire, par petites fractions, l'acide par le bec du bécher. Quand la réaction est calmée, rincer les parois d'un jet de pissette.
- Transférer le tout dans un ballon jaugé d'un litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

#### VERIFICATION DU TITRE

Prélever, à la pipette, 10 cc de solution ci-dessus, les placer dans une fiole cylindro-conique de 250 cc et doser le calcium par complexométrie selon la méthode décrite en page 241 du présent volume. On doit obtenir 25 cc  $\pm$  0,2 cc de complexon N/50.

I - Sécher pendant 48h. à 105° du Chlorure de Calcium RP, anhydre -

I - SOLUTION N/10

- Peser 5,550 g de Chlorure de Calcium sec (opérer très rapidement car ce sel absorbe très rapidement l'humidité) pour 1l. de solution (soit 27,750 g pour 5l.) -

Faire dissoudre à l'eau permutée, passer en ballon jaugé de 1l., compléter le volume, bien agiter et laisser reposer 24h. -

Vérification du Titre

a) par Complexométrie

Prélever très exactement 20 cc de solution de  $\text{Cl}^2\text{Ca}$  à contrôler, les placer dans un erlen de 250 - ajouter 5 cc de triéthanolamine à 50 % - puis KOH 3N goutte à goutte jusqu'à être à pH 13 (touches au papier indicateur) -

Ajouter alors un peu de réactif de Patton et Reeder et titrer avec une Solution de Complexon N/20 - jusqu'à virage du rose au bleu -

On doit verser 40 cc de Complexon -

Tolérance  $\pm$  0,15 cc

b) par dosage de l'ion  $\text{Cl}^-$

Prélever très exactement 10 cc de Solution de  $\text{Cl}^2\text{Ca}$  à contrôler, les placer dans un erlen de 250 cc -

Opérer alors comme il est décrit pour le dosage de  $\text{Cl}^-$  dans les eaux (~~Tome II page 10~~) en utilisant 20 cc de  $\text{NO}^3\text{Ag}$  N/10 et SCnAm N/10 -

Faire un essai à blanc comme il est dit dans la méthode -

$N^{\text{cc}}$  de SCnAm N/10 versé pour le titrage

-  $n^{\text{cc}}$  ----- l'essai à blanc

= 10 cc

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

c) par précipitation et titrage de l'Oxalate de Calcium

Prélever exactement 20 cc de  $\text{Cl}^2\text{Ca}$  à contrôler - les placer dans un becher de 250 cc avec 150 cc d'eau permutée - Ajouter 5 cc d'acide acétique et porter à ébullition - ajouter alors, par petites portions environ 2 g d'Oxalate d'Ammonium en cristaux - Laisser bouillir durant 5 minutes (en ajoutant de l'eau pour compenser les pertes dues à l'évaporation) - Couvrir d'un verre de montre et laisser reposer 1h. à douce température sur le bord du bain-sable -

Filtrer sur papier blanc plat -

Laver abondamment à l'eau chaude pour éliminer tout excès d'oxalate d'ammonium (faire un test sur la solution filtrée qui ne doit donner aucun louche par addition de quelques gouttes de  $\text{Cl}^2\text{Ca}$ )

Préparer une burette contenant  $\text{MnO}^4\text{K}$  N/10 -

.../...

Dans un erlen de 1l. à col large placer 200 cc d'eau bouillante, 20 cc d'acide sulfurique au 1/2, puis le papier filtre contenant le précipité d'Oxalate de Calcium - bien agiter et titrer immédiatement jusqu'à teinte rose persistante -

On doit verser 20 cc de  $\text{MnO}_4^- \text{K}$  N/10 -

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

N.B. - Au début du titrage la réaction est lente, ne pas s'inquiéter.

Il faut que la solution soit très chaude, il est parfois nécessaire de la rechauffer quelques minutes en cours de titrage si la réaction se ralentissait.

- agiter, à la main, très vigoureusement
- éviter de faire tomber le permanganate sur le papier -

## II - SOLUTION N/20

- Opérer de la même façon que pour la Solution N/10
- Peser 2,775 g de Chlorure de Calcium pour 1l.

soit : 13,875 g pour 5l. -

### Vérification du Titre

Opérer de la même façon que pour la Solution N/10 avec les modifications suivantes :

#### a) par Complexométrie

- Prélever 20 cc de Solution à contrôler
- Titrer avec Complexon N/20
- On doit verser 20 cc de Complexon

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

#### b) par dosage de l'ion $\text{Cl}^-$

- Prélever 10 cc de Solution à contrôler
- Ajouter 20 cc de  $\text{NO}_3^- \text{Ag}$  N/20
- Titrer avec  $\text{SCN}^- \text{Am}$  N/20
- On doit verser 10 cc de Sulfocyanure N/20

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

#### c) par précipitation et titrage de l'Oxalate de Calcium

- Prélever 40 cc de solution à contrôler
- Utiliser les mêmes quantités de réactif
- Titrer avec le permanganate N/10
- On doit verser 20 cc de  $\text{MnO}_4^- \text{K}$  N/10

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

!	SOLUTIONS	TITREES	!
!	en milieu	Mg HCl 1 %	!

- Calciner 2 heures à 1000° de la magnésie pure. Laisser refroidir en dessiccateur.
- Peser très exactement, et très rapidement 1,658 g de magnésie calcinée et les placer dans un bécher de 500 cc forme haute, couvert d'un verre de montre.
- Mesurer 19 cc d'acide chlorhydrique (D = 1,16), le diluer avec une quantité égale d'eau permutée.
- Introduire successivement de petites fractions d'acide, par le bec du bécher, en agitant.
- Lorsque tout l'acide a été introduit et que l'effervescence est calmée, retirer le verre de montre, rincer d'un jet de pissette et transférer le contenu du bécher dans une fiole jaugée d'un litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

#### VERIFICATION DU TITRE

Prélever, à la pipette, 5 cc de solution ci-dessus, les placer dans une fiole cylindro-conique de 250 cc et doser le magnésium en suivant strictement la méthode décrite pour le dosage calcium + magnésium, page 241 du présent volume. On doit obtenir 20,8 cc  $\pm$  0,2 cc de complexe N/50.



SOLUTIONS TITREES
Potassium (Solution aqueuse de KCl)

SOLUTION A 1mg/cc de K

- Faire sécher du chlorure de potassium pur, préalablement broyé, durant 48 heures à 105°.
- Peser 1,907 g de KCl, faire dissoudre à l'eau permutée et passer en fiole jaugée de 1 litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter. Conserver en flacon de plastique.

VERIFICATION DU TITRE

- Prélever exactement 10 cc de solution ci-dessus, les placer dans un erlen de 250 cc.
- Doser le  $\text{Cl}^-$  par la méthode de Volhard selon les indications données page 47 du présent volume, en utilisant  $\text{NO}_3\text{Ag}$  et  $\text{SCNK}$  N/20.
- On doit obtenir une teneur de  $0,907 \text{ g/m}^3$  en appliquant la méthode de calcul page 48 de ce volume.

SOLUTIONS TITREES .
(Solution Sodium aqueuse de NaCl)

SOLUTION A 1 mg/cc de Na

- Faire sécher du chlorure de sodium pur durant 48 heures à 105°.
- Peser 2,542 g de chlorure sec, faire dissoudre à l'eau permutée, passer en fiole jaugée de 1 litre, compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée, bien agiter. Conserver en flacon de plastique.

VERIFICATION DU TITRE

- Prélever exactement 5 cc de solution ci-dessus, les placer dans un erlen de 250 cc.
- Doser le  $\text{Cl}^-$  par la méthode de Volhard décrite en page 47 du présent volume, en utilisant  $\text{NO}_3^-\text{Ag}$  et SCNK N/20.
- On doit obtenir une teneur de 1,542 g/cm<sup>3</sup> en appliquant le calcul indiqué page 48 de ce volume.

## SOLUTIONS TITREES

### SOUDE

Les cristaux de Soude caustique s'hydratent et se carbonatent avec rapidité nous utilisons en général des ampoules Titrisol ou fixanal pour l'établissement de ces solutions qui sont tout de même vérifiées par dosage acidimétrique, tel qu'il est décrit ci-dessous -

SOLUTION N/10 - C'est la seule employée -

Peser 4,5 g de Soude caustique (en paillettes, RP) pour 1l. de Solution, soit 23 g pour 5 litres -

Faire dissoudre à l'eau permutée bouillie passer en ballon jaugé, laisser refroidir, compléter au trait de jauge en utilisant toujours de l'eau permutée bouillie - bien agiter - laisser reposer 24h. -

#### TITRAGE DE LA SOLUTION

Mesurer très exactement 25 cc de solution à contrôler, les placer dans un erlen de 250 cc - diluer avec 50 cc d'eau permutée, jusqu'à ajouter 3 ou 4 gouttes de solution alcoolique de phenolphthaléine et titrer avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10 jusqu'à teinte rose persistante -

#### CALCUL ET DILUTION

$$\frac{25 \text{ cc} \times 1000}{n_{\text{cc}} \text{ SO}_4\text{H}_2 \text{ N/10 utilisé}} \equiv \text{Volume de Solution}$$

confectionnée nécessaire pour 1l. de Solution N/10

Prélever de façon très précise la quantité calculée, la placer dans un ballon jaugé de 1 l. Compléter le volume avec eau permutée, bouillie. Bien agiter.

#### TITRAGE DE LA SOLUTION DEFINITIVE

Refaire le titrage comme ci-dessus.

Pour 25 cc de NaOH N/10 on doit verser 25 cc de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10

Tolérance  $\pm 0,1$  cc

Attention - Conserver cette solution en flacons bien bouchés - ne remplir pour l'utilisation au laboratoire que de petits flacons de contenance inférieure à 1 litre.

## CHAPITRE III

---

### AZOTE

---

Azote total ou ammoniacal	.....	308
Azote nitrique	.....	309
Azote nitreux	.....	310
Solution étalon pour analyse de végétaux	.....	311

SOLUTIONS TITREES
AZOTE

On part de Sulfate d'ammonium qualité R P de Prolabo ou " pour analyses" de Merck, séché durant 24 h. à l'étuve à 105 °.

SOLUTION à 1 mg/cc de N

Peser très exactement 4g, 719 de sulfate d'ammonium, les dissoudre à l'eau bidistillée, puis faire volume à 1 l.

SOLUTION N/10 de N

Peser très exactement 6g, 625 de sulfate d'ammonium, les dissoudre à l'eau, bidistillée, compléter ensuite le volume à 1 l.

VERIFICATION DU TITRE

Prélever, à la pipette, 10 cc de solution titrée, les placer dans un matras de 300 cc à col rodé que l'on fixe sur l'appareil à déplacement utilisé pour les dosages de l'Azote.

Opérer 4 déplacements de la façon habituelle et titrer avec  $\text{SO}_4\text{H}^2$  N/100. On doit obtenir :

- pour la solution à 1 mg/cc ..... 71, 4 cm<sup>3</sup>     $\pm 0,3$
- pour la solution à 1/10 ..... 1000 cc     $\pm 0,4$

SOLUTIONS TITREES
Azote Nitrique

#### SOLUTION A 1 mg/cc de N en NO<sup>3-</sup>

Sécher durant 24 heures, à l'étuve à 105°, environ 10 g de nitrate de potassium pur.

Peser très exactement 7,214 g de NO<sup>3</sup>K séché, dissoudre à l'eau bidistillée, passer en fiole jaugée de 1 litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

#### SOLUTION A 100 %/cc de N en NO<sup>3-</sup>

Prélever, avec une pipette, 100 cc de solution à 1 mg/cc de N, passer en fiole jaugée de 1 litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

#### SOLUTION A 2 %/cc de NO<sup>3-</sup>

Mesurer, avec une microburette, 4,52 cm<sup>3</sup> de solution à 100 %/cc de N, dans une fiole jaugée de 1 litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

#### VERIFICATION DES TITRES

##### Solution à 1 mg/cc de N

- Prélever très exactement 10 cc de solution à 1 mg/cc de N. Les passer en fiole jaugée de 1 litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.
- Etalonner le photomètre de flamme pour le dosage du potassium, avec la solution K 2 utilisée pour l'analyse des eaux.
- Photométrer la dilution effectuée, on doit obtenir 27,85 mg/l de K  $\pm$  1 mg/l.

##### Solution à 100 %/cc de N

- Prélever 10 cc de solution à 100 %/cc de N, les passer en fiole jaugée de 100 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.
- Etalonner le photomètre de flamme comme ci-dessus, avec la solution K 2.
- Photométrer la dilution effectuée, on doit obtenir 27,85 mg/l de K  $\pm$  1 mg/l.

##### Solution à 2 %/cc de NO<sup>3-</sup>

- Etalonner le photomètre de flamme pour le dosage du potassium avec la solution K 1 utilisée pour les analyses d'eaux.
- Photométrer la solution à 2 %/cc de NO<sup>3-</sup>, on doit obtenir 1,36 mg/l de K  $\pm$  0,02 mg/l.

SOLUTIONS TITREES

NITRITE de POTASSIUM

SOLUTION à 100 l/cc de  $\text{NO}^{2-}$

Ce sel étant très hygroscopique on confectionne une solution approximative que l'on titre -

D'après ce dosage on calcule la dilution nécessaire pour aboutir à la teneur de 100 l/cc (100 mg/l) de  $\text{NO}^{2-}$

Peser 0,5 g de Nitrite de Potassium RP - dissoudre à l'eau permutée, passer en ballon jaugé de 1 litre - Compléter au trait de jauge - bien agiter -

Doser  $\text{NO}^{2-}$  par titrage au permanganate de Potassium N/10 en opérant de la façon suivante.

- On garnit une burette d'acide oxalique N/10
- Dans un erlen de 250 cc on mesure très exactement 10 cc de Permanganate de Potassium N/10 - on ajoute 10 cc d'acide sulfurique 1/2
- On ajoute alors dans l'erlen 50 cc exactement mesurés (pipette) de Solution nitrite de Potassium
- Agiter et chauffer à  $50^{\circ}$  - et maintenir 5 minutes à cette température
- Doser aussitôt avec l'acide oxalique N/10 jusqu'à décoloration complète du permanganate -

CALCULS

I) -  $(10 - n^{\text{cc}} \text{ Versés d'acide oxalique}) \times 46 = \text{mg/l de } \text{NO}^{2-}$

II) -  $\frac{100.000}{\text{Titre } \text{NO}^{2-} \text{ en mg/l}} = \text{Volume de Solution de Nitrite, en cc,}$

nécessaire pour 1l. de Solution à 100 l/cc de  $\text{NO}^{2-}$

AZOTE
Solution étalon pour dosages de N dans les végétaux

#### I SECHAGE DU SULFATE D'AMMONIUM

On part de sulfate d'ammonium pur pour analyses.

On prélève dans le milieu du flacon environ 60 g de cristaux que l'on place dans une étuve réglée à 105°.

#### II PREPARATION DU MILIEU

- Prendre 2 matras de 300 cc, mettre dans chacun :  
20 cc d'acide sulfo-phénique  
10 g de catalyseur pour "Sols et Végétaux"  
50 cc d'acide sulfurique concentré
- Les matras sont ensuite placés sur une rampe d'attaque; boucher avec de petits entonnoirs de  $\varnothing$  35 mm et chauffer jusqu'à obtenir une solution bien limpide.
- Laisser refroidir, ajouter progressivement 100 cc d'eau bidistillée (en agitant). Laisser refroidir à nouveau.

#### III PREPARATION DE LA SOLUTION 10 mg/cc de N

- Après 24 heures de séchage, sortir le sulfate d'ammonium de l'étuve et le laisser refroidir 1/2 heure en dessicateur.
- En peser 47,193 g à la balance au 1/10e et les placer dans un bécher de 800 cc, dissoudre par environ 100 cc d'eau bidistillée, puis ajouter le contenu des deux matras, les rincer, homogénéiser le tout et le passer en fiole jaugée de 1 litre. Remplir d'eau jusqu'au bas du col. Laisser bien refroidir puis compléter le volume à 1 litre. Bien agiter.

#### IV VERIFICATION DU TITRE

- Prélever exactement 5 cc de la solution ci-dessus. Les passer en fiole jaugée de 50 cc, compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée, bien agiter.
- Prélever 10 cc de cette solution diluée, les passer dans un matras de 300 cc à col rodé et doser l'azote par la méthode de Kjeldahl telle que décrite page 227 du Tome III (analyse des sols).
- En titrant avec de l'acide sulfurique N/50 on doit verser 35,7 cc  $\pm$  0,3 cc.



## CHAPITRE IV

---

### CHLORE

---

Chlore - solution étalon .....	313
Nitrate d'argent .....	314
Thiocyanate d'ammonium .....	315

SOLUTION ETALON	Cl du Na Cl
-----------------	----------------

Faire sécher durant 24 heures, à l'étuve à 105°, du chlorure de Sodium très pur.

#### SOLUTION A 1 mg/cc DE Cl.

- Peser très exactement 1,649 g. de chlorure de sodium séché.
- Faire dissoudre à l'eau permutée
- Passer en fiole jaugée de 1 l., compléter au volume avec de l'eau permutée.
- Bien agiter
- Conserver en flacon de plastique

#### VERIFICATION DU TITRE

- Prélever très exactement 5 cc de solution etalon et les passer en fiole jaugée de 250 cc.
- Compléter avec de l'eau permutée. Bien agiter
- Vérifier le titre de cette solution diluée au photomètre de flamme
- Régler comme indiqué pour la détermination du sodium dans les eaux en utilisant la solution d'étalonnage Na - 2
- On doit obtenir une déviation de  $13 \pm 0,5$

SOLUTIONS TITREES

NITRATE D'ARGENT

SOLUTION N/10

- Peser 85,0 g de Nitrate d'Argent RP dans un becher de 600 -
- Dissoudre à l'eau distillée, passer dans un ballon jaugé de 1000 cc et compléter le volume à l'eau distillée.
- Passer dans la bouteille de 5l. - ne pas rincer le ballon -
- Ajouter 4l. d'eau distillée mesurée avec le même ballon jaugé de 1000 cc à chaque fois bien laisser égoutter le ballon, ne jamais rincer -

Vérification du titre doit toujours être fait de 2 façons =

- 1e/- Prélever 20 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  fabriqué dans un erlen de 250 cc  
Ajouter - 5 cc de  $\text{NO}_3\text{H}, 6\text{N}$   
- 3 cc de Nitrobenzène  
- 5 gouttes de Nitrate de fer

- Bien agiter 2 minutes

Titrer avec une solution de Sulfocyanure d'ammonium N/10 jusqu'à apparition d'une teinte rouge persistante.

- Dans un 2e erlen faire un blanc en plaçant 20 cc d'eau distillée, les mêmes réactifs que ci-dessus et titrer de la même manière

Vol.  $\text{SCnAm}$  utilisé pour titrage du Nitrate d'Argent

Vol.    "    "    "    "    "    blanc

= 20 cc  $\pm$  0,1 cc

- 2e/- Prélever 25 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  dans un becher de 250  
- Ajouter 10 cc d'une solution de  $\text{NaCl}$  à 10 %  
- Bien agiter 5 minutes - Filtrer sur entonnoir de verre fritté n°3 préalablement séché à l'étuve et taré -  
- Laver abondamment à l'eau distillée (5 fois) - Sécher à l'étuve - Peser  
- Le poids de précipité doit être de 359 mg  $\pm$  2 mg.

SOLUTION N/20

Fabrication est la même, mais peser 42,5 g de Nitrate d'Argent

Vérification du Titre

Opérer strictement de la même façon

- par Volumétrie = doser avec  $\text{SCnAm}$  N/20

- (Les doses de réactifs sont les mêmes) -

On doit également obtenir 20 cc  $\pm$  0,1 cc

- par Gravimétrie = Opérer de la même façon mais en partant de 50 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/20 - Le poids de précipité recueilli doit être également 359 mg  $\pm$  2mg.

SOLUTIONS TITRÉES

SULFOCYANURE D'AMMONIUM  
(ou Thiocyanate)

- En raison de l'hygroscopicité de ce sel nous utilisons habituellement des ampoules de Titrisol ou Fixanal renfermant la quantité nécessaire pour 1l. de solution N/10 ou 2l. de solution N/20 -

- Toutefois on peut avoir à préparer des solutions à partir du sel - dans ce cas on fait une 1<sup>e</sup> Solution de titre supérieur à celui que l'on désire obtenir - on calcule ensuite la dilution à effectuer -

Préparation de la Solution N/10

- Peser 10 g de Sulfocyanure d'Ammonium dans un becher de 400 cc - dissoudre à l'eau permutée, passer en ballon jaugé de 1000 cc - compléter au volume - bien agiter - laisser reposer 24 h. -  
Pour 5 l. peser 50 g -
- Mesurer très exactement 20 cc de Solution de Nitrate d'Argent N/20 et les placer dans un erlen de 250 cc - opérer alors comme il est décrit dans la méthode d'analyse du  $\text{Cl}^-$  dans les eaux - Tome II - page 10 - en dosant avec la solution de sulfocyanure à titrer -
- Soit  $N^{\text{cc}}$  de sulfocyanure utilisés pour 20 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/10 - faire également un essai à blanc comme il est expliqué - soit  $n^{\text{cc}}$  de Sulfocyanure utilisé pour le blanc
- Calculer  $N^{\text{cc}} - n^{\text{cc}} = (a)$

$$\frac{a}{20} \times 1000 = \text{Volume de Sulfocyanure}$$

préparé nécessaire pour confectionner 1 l. de Solution N/10 -

On prélève le volume ainsi calculé en mesurant le plus exactement possible (ballons jaugés, pipettes, burette) et le place dans un ballon jaugé de 1l. - on complète le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée, agite bien et laisse reposer 2 h. avant de titrer à nouveau de la même manière -

Pour 20 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/10 on doit verser 20 cc de  $\text{SCnAm}$  N/10 -

Tolérance  $\pm 0,1$  cc

Solution N/20

Opérer de la même façon mais en dissolvant 5 g de Sulfocyanure pour 1l. (ou 25 g pour 5l.) - On dose de la même façon en prenant 20 cc de Nitrate d'Argent N/20 -

Le calcul de dilution est rigoureusement le même -

- On vérifie la solution définitive de la même façon =

pour 20 cc de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/20 on doit verser 20 cc de  $\text{SCnAm}$  N/20 -

Tolérance  $\pm 0,15$  cc

- Les solutions préparées à partir d'ampoules de Titrisol ou de Fixanal sont vérifiées de la même façon -

La tolérance est la même. -

## CHAPITRE V

---

### COMPLEXOMETRIE

---

E D T A	.....	317
Chlorure de zinc	.....	319

SOLUTIONS TITREES

Complexon III  
(Sel disodique de l'acide  
Éthylène-diamine tétracétique)

I - SOLUTION N/20

- Préparation

- Sécher le complexon dans une étuve réglée à 70°C pendant 4h.
- Peser 9,305 g pour 1 l. de solution N/20 soit, 46,525 g pour 5l.
- Faire dissoudre à l'eau tiède (ne pas dépasser 70°C) -
- Passer en ballon jaugé de 1l. (ou 5l. si on a pesé 46,525 g)
- Laisser bien refroidir et ajuster le volume au trait de jauge avec de l'eau permutée - bien agiter -
- Laisser reposer 24h. -

- Vérification du titre

- a) Par le Chlorure de Zinc

- Prélever très exactement 25 cc de Complexon dans un erlen de 250.
- Ajouter 20 cc de "Solution tampon pH 4,5 pour alumine" -
- Vérifier par une touche au papier réactif que ce pH est bien 4,5 (sans quoi ajouter encore du tampon jusqu'à obtention de ce pH, puis 20 cc en excès) -
- Ajouter 30 cc, mesurés à l'éprouvette, d'alcool éthylique -
- Ajouter 5 à 10 gouttes d'une sol<sup>on</sup> alcoolique de dithizone (à conserver au réfrigérateur).
- Placer dans une burette graduée au 1/20 de cc une sol<sup>on</sup> N/20 de Chlorure de Zinc.
- Titrer jusqu'à apparition de la teinte rouge du dithizonate de Zinc.
- On doit pour cela verser 25 cc de Chlorure de Zinc -
- Tolérance  $\pm$  0,1 cc
- Si le résultat obtenu est hors de ces limites recommencer le Titrage -
- Si le 1<sup>e</sup> chiffre se confirmait prévenir le Chef de Laboratoire.

- b) Par le Chlorure de Calcium

- Prélever très exactement 10 cc de Solution de  $\text{Cl}^2\text{Ca}$  N/10 dans un erlen de 250 cc -
- Ajouter 5 cc de triéthanolamine à 50 %
- Ajouter un tout petit peu de réactif de Patton et Reeder -
- Titrer avec le Complexon préparé
- On doit verser 20 cc de Complexon

Tolérance = 0,1 cc

II - SOLUTION N/50

- Préparation - Opérer comme il est expliqué pour la solution N/20, mais en pesant :

- 3,722 g de Complexon pour 1l.
- 18,610 g pour 5l.

.../...

.../...

- Vérification titre

a) Par le Chlorure de Zinc

- Prélever très exactement 50 cc de Complexon dans un erlen de 250.
- Ajouter 25 cc de "Sol<sup>on</sup> tampon pH 4,5 pour alumine" -
- Vérifier par une touche au papier réactif que ce pH est bien 4,5 (sans quoi ajouter encore du tampon jusqu'à obtention de ce pH, puis 20 cc en excès) -
- Ajouter 50 cc, mesurés à l'éprouvette, d'alcool éthylique -
- Ajouter 5 à 10 gouttes d'une sol<sup>on</sup> alcoolique de dithizone (à conserver au réfrigérateur).
- Placer dans une burette graduée au 1/20 de cc une sol<sup>on</sup> N/20 de Chlorure de Zinc.
- Titrer jusqu'à apparition de la teinte rouge de dithizonate de Zinc.
- On doit pour cela verser 20 cc de  $Cl^2Zn$  -

Tolérance =  $\pm$  0,1 cc

b) Par le Chlorure de Calcium

- Opérer très exactement comme il est décrit à ce paragraphe pour le titrage de la Solution N/20.
- On doit verser 50 cc de Complexon -

Tolérance =  $\pm$  0,20

SOLUTION N/10

- Peser très exactement 16,342 g de Zinc RP aiguilles ou en pastilles en vérifiant que la surface du métal soit bien nette et bien brillante - Si certaines fractions de métal étaient ternies ou blanches les éliminer - pour cette raison ne jamais prendre de poudre qui est rapidement oxydée.
- Placer le Zinc dans un becher de 800 forme haute, recouvert d'un verre de montre.
- Verser lentement par le bec du becher 250 cc d'acide chlorhydrique au 1/2 -
- Mener l'attaque très lentement et à froid de façon à éviter les projections.
- Lorsque la réaction s'est calmée ajouter 250 cc de plus d'acide chlorhydrique au 1/2 -
- S'il restait de petits grains inattaqués chauffer légèrement sur le bain sable jusqu'à dissolution complète.
- Laisser refroidir, retirer le verre de montre après l'avoir lavé d'un jet de pissette.
- A l'aide d'un entonnoir transférer la solution dans un ballon jaugé de 1l. - bien laver becher et entonnoir - Compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée - Passer dans un flacon de 6 l. bien sec - Laisser bien égoutter - Répéter 3 fois encore l'opération avec le même ballon en laissant bien égoutter chaque fois - Le vol. total est ainsi de 5l. - bien agiter.

SOLUTION N/20

500 cc de Solution N/10 placés dans un ballon jaugé de 1l. - Compléter au trait de jauge avec eau distillée.

SOLUTION N/50

200 cc de Solution N /10 placés dans un ballon jaugé de 1l. - Compléter au trait de jauge avec eau distillée.

Vérification du Titre

- 1) Prélever, dans un erlen de 250 cc, 20 cc d'une solution N/20 de Complexon -
- Ajouter 20 cc de "Tampon acétique pour alumine"
- 30 cc d'alcool éthylique à 95° -
- Ajouter 4 à 5 gouttes d'une solution alcoolique de dithi-zone
- Titrer avec la solution de Chlorure de Zinc N/20 jusqu'à virage du vert au rouge franc -
- On doit verser 20 cc de  $Cl^2Zn \pm 0,1$  cc



2) Prélever, dans un becher de 400 cc, 20 cc de solution N/10 de Chlorure de Zinc - Ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol, puis de l'ammoniaque au 1/2 jusqu'à virage vert-bleu (et apparition d'un précipité blanc d'hydrate de Zinc qui se redissoudrait dans un excès de réactif) - Acidifier avec de l'acide acétique au 1/3 jusqu'à teinte jaune de la Solution - Ajouter goutte à goutte, en agitant, 20 cc de sulfhydrate d'ammonium - Puis faire bouillir pour agglomérer le précipité - Filtrer à froid sur papier bande bleue plissé - Laver 3 fois avec de l'eau froide contenant 10 % d'acétate d'ammonium - Placer le papier dans une capsule de porcelaine tarée, sécher à l'étuve, puis calciner au moufle - après combustion du papier et grillage du sulfure à l'entrée du moufle, porte ouverte ; enfoncer la capsule dans le moufle, fermer la porte et chauffer 1/2 heure à 900° -

Attention le précipité calciné est de l'oxyde de Zinc excessivement léger le moindre courant d'air à la sortie du moufle ou du dessiccateur suffit à tout faire voler hors de la nacelle -

Laisser refroidir 1/2 heure dans un dessiccateur puis peser rapidement -

Le précipité jaune à chaud et blanc à froid doit avoir un poids de 81 mg  $\pm$  2 mg. -

## CHAPITRE VI

---

### METAUX

---

Aluminium	.....	322
Fer	.....	323
Manganèse	.....	325
Titane	.....	326

SOLUTIONS TITREES
Aluminium

# I Solution à 1 mg/cc d'Al ( $1,889 \text{ mg d'Al}^{2+}_2\text{O}_3$ )

- a) à partir d'aluminium pur (99,9%) en fil ou en lames ( ne pas utiliser de poudre qui est généralement oxydée et qui est mal commode à attaquer sans risque de pertes).  
 Peser 1g. Attaquer par l'acide chlorhydrique. Passer en ballon jaugé de 1 litre. Compléter le volume avec de l'eau permutée. bien agiter.
- b) à partir de Sulfate d'Ammonium  
 - Peser 15 g de Sulfate d'aluminium pur, hydraté ( $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ ) dissoudre dans 400 cc d'eau + 20 cc d'acide chlorhydrique. Quand la dissolution est terminée, ajouter 5 gouttes de bleu de bromothymol, puis de l'ammoniaque diluée (1/3) en agitant constamment et en s'arrêtant lors du virage au bleu vert du bleu de bromothymol.
- Porter à ébullition et y maintenir 10 minutes. filtrer bouillant sur papier à bande rouge, plissé.
- Laver 2 fois. Calciner à  $1100^\circ$  pendant 1h. aussitôt l'alumine refroidie, peser très exactement  $1,889\text{g}$  dans un creuset de platine. Ajouter 10 g de Pyrosulfate de Potassium et fondre sur bec de gaz en chauffant tout doucement, et agitant fréquemment de façon à ne pas perdre de poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avant qu'elle ne soit enrobée par le Pyrosulfate. Augmenter ensuite le chauffage jusqu'au rouge blanc et y maintenir jusqu'à fusion parfaite. Laisser refroidir, faire dissoudre le culot dans 200 cc d'eau + 10 cc d'acide sulfurique au 1/2. La dissolution est longue, il faut chauffer à  $80^\circ$  environ. Passer en ballon jaugé de 1 l. compléter au volume avec eau distillée, bien agiter. Laisser reposer 24 h.

## Vérification du Titre

Prélever très exactement 10 cc de solution à contrôler, dans un erlen de 750 cc. Opérer comme il est décrit pour le dosage d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les analyses générales en ajoutant 25 cc de Complexon N/20, neutralisation tampon-complexion à chaud et titrage.

On doit verser 10,2 cc de chlorure de Zinc N/20

Tolérance + 0,15 cc

## II Solution à 50 l / cc d'Al

Prélever 50 cc de Solution à 1 mg/cc d'Al, passer en ballon jaugé de 1 l., ajouter 10 cc d'acide sulfurique au 1/2, compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

## III Solution à 2 l / cc d'Al (solution à refaire chaque mois)

Prélever 40 cc de solution à 50 l/cc d'Al, passer en ballon jaugé de 1 l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.

SOLUTIONS TITREES

Fe

- Nettoyer un morceau de fil de clavecin au papier de verre très fin
- Le nettoyer à l'éther
- L'essuyer très soigneusement avec du papier joseph -
- Peser très exactement 1 g
- Mettre le fil pesé dans un becher de 500 forme haute -
- Ajouter 50 cc d'acide chlorhydrique et 25 cc d'eau distillée -
- Couvrir d'un verre de montre
- Chauffer doucement au bain-marie jusqu'à dissolution complète -
- Laisser refroidir - Passer en ballon jaugé d'un litre - Rincer soigneusement le verre de montre et le becher - puis compléter à 1l. avec eau distillée.
- Bien agiter

Cela donne une solution à 1mg/cc de Fe

SOLUTION à 50 0/cc de Fe

- Mesurer, avec une pipette, 50 cc de solution de Fe à 1 mg/cc et les passer dans un ballon jaugé de 1l. - ajouter 25 cc d'acide chlorhydrique RP
- Compléter à 1l. avec eau distillée
- Bien agiter

Cela donne une solution à 50 0/cc de Fe

SOLUTION à 5 0/cc de Fe

- Mesurer, avec une pipette, 100 cc de solution de Fe à 50 0/cc et les passer dans un ballon jaugé de 1l. - ajouter 25 cc d'acide chlorhydrique RP
- Compléter à 1l. avec eau distillée
- Bien agiter

Cela donne une solution à 5 0/cc de Fe

SOLUTION à 60 0/cc de Fe

- Mesurer très exactement, avec une pipette de 50 cc et une pipette de 10 cc, 60 cc de solution de fer à 1 mg/cc. - les placer dans un ballon jaugé de 1 litre - ajouter 25 cc d'acide chlorhydrique RP
- Compléter à 1l. avec eau distillée
- Bien agiter

Cela donne une solution à 60 0/cc de Fe

VERIFICATION DU TITRE DE LA SOLUTION à 1 mg/cc de Fe

Mesurer très exactement 20 cc de Solution à 1 mg/cc de Fe -

Les placer dans un erlen de 250 cc - ajouter 10 cc d'acide chlorhydrique - Couvrir d'un verre de montre et chauffer jusqu'au voisinage du point d'ébullition - enlever le verre de montre et le rincer avec le moins d'eau possible -

- Réduire alors par une solution de Chlorure Stanneux ajoutée goutte à goutte jusqu'à décoloration complète - ajouter 2 gouttes en excès -

- Passer la Solution dans un erlen de 500 cc

Laver abondamment le récipient d'attaque, diluer à 300 cc environ avec eau permutée froide -

- Ajouter 15 cc de Chlorure mercurique, 25 cc de mélange Sulfophosphorique - et 8 gouttes de Diphenylamine Sulfonate de Baryum -

- Titrer aussitôt avec une Solution de Bichromate de Potassium N/50 jusqu'à virage violet de la Diphenylamine -

On doit verser 17,9 cc de  $\text{Cr}^{2+}\text{O}_7^{2-}\text{K}^2$  N/50.

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

SOLUTIONS TITREES
Mn O

Solution Etalon à 1 mg / cm<sup>3</sup>

On part du permanganate de potassium pur pour analyses.

Prélever dans le coeur du flacon environ 5 g de produit que l'on étale dans un verre de montre et sèche durant 2 heures dans une étuve à 105°. Les cristaux doivent rester bien brillants, un ternissement serait signe d'une réduction en surface.

Peser très exactement 2 g 226 de  $\text{MnO}_4\text{K}$  dans un erlen de 500 cc. Dissoudre avec environ 10 cc d'eau permutée, puis ajouter goutte à goutte, 20 cc d'acide chlorhydrique concentré, en chauffant légèrement.

Quand la réaction est terminée, chauffer plus fortement jusqu'à ne plus percevoir la moindre odeur de chlore.

Passer alors en fiole jaugée de 1 litre et compléter au volume avec de l'eau permutée.

Vérification

Effectuer 2 prélèvements de 20 cc de cette solution, dans deux bechers de 250 cc. Ajouter 10 cc d'acide nitrique et chauffer sur sable jusqu'à être à sec. Reprendre alors par 10 cc d'acide chlorhydrique comme il est dit dans la méthode de Volhard ( cf méthodes de dosage du Manganèse) et poursuivre jusqu'au dosage en suivant strictement le mode opératoire.

Titrer avec  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/10 ( 1 cc  $\rightarrow$  2,24 mg MnO ) en opérant un titrage approché avec le 1<sup>er</sup> essai et un titrage précis avec le 2<sup>e</sup> essai, selon la méthode habituelle. Ce 2<sup>e</sup> essai doit donner 8 cc  $95 \pm 0,1$  cc.

## SOLUTIONS TITREES

$TiO^2$

- Sécher 24h. à  $105^\circ$  de l'acide titanique RP
- Peser 1 g exactement dans un creuset de platine et fondre avec 3 g environ de Pyrosulfate de Sodium -
- Quand le creuset est bien refroidi passer dans un becher de 250 cc contenant 40 cc de  $SO_4H^2$  au 1/2 + 60 cc d'eau - Dissoudre à froid, couvrir d'un verre de montre - Après 5 à 6h. si la dissolution n'est pas complète chauffer très lentement sur bain sable à faible température pour éviter l'hydrolyse de  $TiO^2$ . La solution doit être parfaitement limpide - si un précipité blanc apparaît il faut jeter la solution et recommencer l'opération depuis le début - Quand la dissolution est complète, laisser bien refroidir, passer dans un ballon jaugé de 1 l. Ajouter 60 cc d'acide sulfurique au 1/2, compléter à 1 l. avec eau distillée. bien agiter pour homogénéiser. On a ainsi une solution à 1 mg/cc.

Solution à 10 g /cc est faite en prélevant 10 cc de solution à 1 mg/cc, en les passant dans un ballon de 1 l. on ajoute 98 cc d'acide sulfurique au 1/2 et compléter à 1 l. avec de l'eau distillée. Bien agiter pour homogénéiser.

### Vérification du titre

#### 1 par Volumétrie

- Prélever 10 cc de Solution à 1 mg/cc de  $TiO^2$  dans un erlen de 500cc
- Ajouter 20 cc de Complexon N/20. Puis de l'ammoniaque 50 % jusqu'à pH 4,5 (ce que l'on vérifie par des touches au papier indicateur)
- Ajouter alors 30 cc de "Tampon Acétique pour Alumine"
- Diluer de façon à avoir un volume total de 200 cc environ.
- Porter à ébullition et maintenir à douce ébullition durant 15 minutes (de temps à autre ajouter un peu d'eau pour compenser les pertes dues à l'évaporation).
- Laisser bien refroidir, ajouter 100 cc d'alcool à  $95^\circ$ . Réajuster à pH 4,5 à l'aide du "Tampon acétique pour Alumine".
- Ajouter 1 cc environ de solution alcoolique de dithizone
- Titrer avec une solution N/20 de Chlorure de Zinc jusqu'à virage du vert au rose-rouge.
- On doit obtenir 15 cc de Chlorure de Zinc  $\pm 0,1$  cc

#### 2 par Gravimétrie

- Prélever 20 cc de Solution à 1 mg/cc de  $TiO^2$  dans un becher de 250 cc
- Diluer à 100 cc, ajouter 3 gouttes de bleu de bromothymol puis neutraliser par l'ammoniaque à 50% jusqu'à virage du jaune au bleu-vert.
- Faire bouillir 10 minutes.
- Filtrer sur papier sans cendres bande bleue plissée, laver 3 fois avec de l'eau distillée chaude contenant 10% de Chlorure d'Ammonium. Bien frotter les parois du becher avec un petit morceau de papier filtre qui est joint au précipité.
- Sécher 1 h. à l'étuve et calciner à  $800^\circ$ .
- Peser  $TiO^2$  - On doit obtenir 20 mg  $\pm 1$  mg

## CHAPITRE VII

---

### OXYDO - REDUCTEURS

---

Bichromate de potassium	.....	328
Permanganate de potassium	.....	330
Acide oxalique	.....	331
Iode	.....	332
Hyposulfite de sodium	.....	333



CES SOLUTIONS SONT TRÈS STABLES -

Sécher 24h. à l'étuve à 105° du Biochromate de Potassium RP

Solution N/10

Peser 4,903 g de bichromate, dissoudre à l'eau permutée - faire volume à 1000 cc - (pour 5l. peser 24,515 g) - bien agiter - attendre 24h. avant de contrôler le titre -

Solution N/50

Peser 0,981 g de bichromate, dissoudre à l'eau permutée - faire volume à 1000 cc - (pour 5l. peser 4,903 g) - bien agiter - attendre 24h. avant de contrôler le titre.

Titration des Solutions

Nous donnons 2 façons d'opérer le titrage - La 1e, par le fer est la plus précise et doit être constamment utilisée - La 2e par l'hyposulfite, est plus rapide mais moins précise - Elle sert, soit à confirmer la 1ère opération, soit à vérifier rapidement un titre douteux -

a) par oxydation de Fe

Solution N/10 = Nettoyer très soigneusement un morceau de fil de clavecin d'environ 0,250 - (vérifier par examen à la loupe qu'il ne reste pas de traces d'oxyde) -

L'essuyer avec du papier joseph et le peser très exactement au 1/10 de mg - noter le poids qui doit être compris entre 200 mg et 250 mg -

Placer le fil de clavecin dans un erlen de 350 cc recouvert d'un verre de montre -

Attaquer par 25 cc d'acide chlorhydrique RP à faible température -

Lorsque tout le métal est dissous réduire par Chlorure Stanneux puis ajouter Chlorure mercurique (après refroidissement) mélange sulfophosphorique et titrer avec le bichromate à contrôler en présence de diphenylamine sulfonate de baryum en opérant très exactement comme il est expliqué pour le dosage du Fe total (utiliser une burette de 50 cc), Tome II - page 143 -

$$\text{Calcul} = \frac{\text{Pds de fer attaqué}}{\text{Volume de Cr}^{2+}\text{O}_7\text{K}^2 \text{ N/10 versé}} = 5,585 \text{ mg/cc}$$

Tolérance  $\pm$  0,015

SOLUTION N/50

Prélever très exactement 50 cc de Solution étalon de fer à 1 mg/cc - les placer dans un erlen de 350 - ajouter 20 cc d'acide chlorhydrique RP - Couvrir d'un verre de montre - chauffer à 80° -

Réduire par le Chlorure Stanneux comme il est expliqué ci-dessus et titrer avec la solution à contrôler (utiliser une burette de 50 cc) -

$$\text{Calcul} = \frac{50 \text{ mg}}{\text{Volume de Cr}^{2+}\text{O}_7\text{K}^2 \text{ N/50 utilisé}} = 1,117 \text{ mg/cc}$$

Tolérance  $\pm$  0,003

b) par l'hyposulfite de Sodium

Solution N/10

Prélever très exactement 20 cc de Solution de bichromate N/10 dans un erlen de 350 cc -

Ajouter 10 cc d'une solution d'iodure de potassium à 10 % dans l'eau, puis 5 cc d'acide sulfurique au 1/2 -

Agiter fortement puis ajouter 100 cc d'eau -

Titrer avec la solution d'hyposulfite de Sodium N/10 -

La solution vire du brun au vert clair -

Pour 20 cc de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}^2$  N/10 on doit verser 20 cc de  $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$  N/10

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

Solution N/50

Opérer de la même façon mais en prélevant 50 cc de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}^2$  et en utilisant  $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$  N/20 -

Pour 50 cc de bichromate on doit verser 20 cc d'hyposulfite -

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

I - SOLUTION N/10

- Peser très exactement 3,161 g de Permanganate en cristaux pour 1l. de Solution - soit 15,803 g pour 5 litres -
- Faire dissoudre à l'eau permutée, passer en ballon jaugé - compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau permutée - bien agiter - Laisser reposer une semaine - Conserver en flacon de verre jaune ne pas utiliser de bouchon en liège ou en caoutchouc.

Vérification du Titrea) par l'acide oxalique

- Peser 250 mg d'acide oxalique RP tel qu'il est dans le flacon, ne pas le sécher à l'étuve -
- Les placer dans un erlen de 500 cc avec 150 cc d'eau - chauffer jusqu'à dissolution -
- Garnir une burette de 50 cc avec la solution de permanganate à contrôler -
- Ajouter dans la solution d'acide oxalique très chaud (presque à ébullition), 20 cc d'acide sulfurique au 1/2 et titrer aussitôt avec le permanganate jusqu'à teinte rose persistante.
- On doit verser 39,7 cm<sup>3</sup> de MnO<sup>4</sup>K

Tolérance ± 0,15 cc

N.B. - La réaction est lente à amorcer.

- Il faut que la solution d'acide oxalique soit très chaude tout au cours du titrage -

b) par le sel de Mohr

On pèse très exactement 1,500 g de sel de Mohr dans un erlen de 500 cc à col large -

Attention prendre le Sel de Mohr au coeur du flacon, pas en surface - les cristaux doivent être bien verts et clairs - éliminer tout flacon contenant des cristaux teintés de jaune -

Préparer une burette garnie avec le permanganate à contrôler - Ajouter 200 cc d'eau dans l'erlen, puis 20 cc d'acide sulfurique au 1/2 et 10 cc d'acide phosphorique -

Agiter sans chauffer jusqu'à dissolution complète des cristaux - Titrer immédiatement avec le permanganate jusqu'à teinte rose persistante. On doit verser 38,2 cc de MnO<sup>4</sup>K

Tolérance ± 0,15 cc

II - SOLUTION N/100

- Prélever 100 cc de solution N/10, les placer dans un ballon jaugé de 1l. compléter avec eau distillée - bien agiter - conserver en flacon de verre jaune - ne pas utiliser de bouchon de liège ou de caoutchouc -

Attention - Cette solution est peu stable, il faut la refaire chaque mois.

Vérification du Titrepar Sel de Mohr

- Peser 150 mg de Sel de Mohr et opérer comme il est décrit au sujet de la Solution N/10 -
- Le titrage doit donner 38,2 cc

Tolérance ± 0,3 cc

SOLUTIONS TITREES
Acide oxalique

#### SOLUTION N /10

Ne pas sécher l'acide oxalique à l'étuve.

Peser très exactement 6,3024 g de  $C_2O_4H_2, 2 H_2O$ .

Dissoudre à l'eau bidistillée. Passer en fiole jaugée de 1000 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

#### SOLUTION N/100

Par dilution de 100 cc de solution N/10, dans une fiole jauge de 1 litre, avec de l'eau bidistillée. Compléter le volume au trait de jauge. Bien agiter.

#### VERIFICATION DU TITRE

##### Solution N/10

Prélever, avec une pipette, exactement 20 cc d'acide oxalique N/10, les passer dans un erlen de 500 cc.

Ajouter 100 cc d'eau bidistillée bouillante, puis 20 cc d'acide sulfurique au  $\frac{1}{2}$  et titrer aussitôt par une solution de permanganate de potassium N/10. Au début la réaction est assez lente, il faut parfois attendre quelques secondes avant la décoloration, elle est ensuite très rapide à condition que la solution dosée soit très chaude.

Il faut verser 20,0cc  $\pm 0,1$  cc pour obtenir une teinte rose persistante.

##### Solution N/100

Prélever 100 cc, opérer de la même façon que ci-dessus. On doit verser 10,0cc de  $MnO_4K$  N/10  $\pm 0,1$  cc.

SOLUTIONS TITREES
IODE.

#### SOLUTION N /10

- Peser 12,7 g de cristaux d'iode bisublimée, les placer dans un mortier en porcelaine.
- Peser 20 g d'iodure de potassium en cristaux et les placer dans le même mortier.
- Poser le mortier dans un plateau émaillé de façon à pouvoir récupérer les projections éventuelles.
- Préparer une fiole jaugée de 1 litre surmontée d'un entonnoir de  $\varnothing$  70 mm.
- Avec une pissette, verser environ 10 à 20 cc d'eau permutée dans le mortier. Broyer soigneusement avec un pilon de porcelaine. Laisser reposer, décantier la solution claire dans la fiole jaugée. Répéter plusieurs fois l'opération jusqu'à ce que tout soit dissous.
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Bien agiter. Laisser reposer plusieurs jours à l'obscurité, en agitant chaque jour.

#### VERIFICATION DU TITRE

##### à l'anhydride arsénieux

- Peser très exactement 1 g d'anhydride arsénieux préalablement séché 24 heures à 105°
- Placer dans un bécher de 250, ajouter 25 cc d'eau et 5 cc de lessive de soude ( $\approx 10$  N).
- Tiédir jusqu'à dissolution complète.
- Passer en fiole jaugée de 250 cc, laisser refroidir, compléter au trait de jauge avec eau bidistillée. Bien agiter.
- Prélever 25 cc de cette solution, passer en erlen de 250 cc, diluer à 50 cc environ, ajouter quelques gouttes d' $H^2SO_4$  au  $\frac{1}{2}$ , jusqu'à réaction acide (papier indicateur). Ajouter alors environ 1 g de bicarbonate de sodium et titrer avec la solution d'iode jusqu'à apparition d'une légère teinte jaune.
- On doit verser 20,2 cc  $\pm$  0,1 cc.

##### à l'hyposulfite de sodium

- mesurer très exactement 20 cc d'iode N /10, les placer en erlen 250
- diluer avec de l'eau bidistillée
- titrer avec une solution N/10 d'hyposulfite de sodium jusqu'à disparition de la teinte jaune. On doit verser 20cc  $\pm$  0,1 cc

Dans les deux titrages, si l'on ne voit pas l'apparition ou la disparition de la teinte jaune, on peut ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon et observer l'apparition ou disparition de la teinte violette.

SOLUTIONS TITREES

Hyposulfite de Sodium  
( ou thiosulfate )

- Les cristaux d'hyposulfite doivent être bien transparents et ne pas présenter un aspect blanc poudreux.
- Faire bouillir une quantité suffisante d'eau permutée afin de la débarrasser de toute trace de gaz carbonique (qui décomposerait l'hyposulfite).
- Les solutions doivent être conservées en flacons de verre jaune bien bouchés.

- Solution N/10

Peser 24,800 g d'hyposulfite- Faire dissoudre à l'eau bouillie- Compléter à 1000 cc avec eau bouillie- bien agiter- attendre 48h avant de contrôler le titre.  
Pour 5 l. de Solution, peser 124,000 g d'hyposulfite.

- Solution N/20

Peser 12,400 g d'hyposulfite- faire dissoudre à l'eau bouillie- compléter à 1000 cc avec eau bouillie- bien agiter- attendre 48h avant de contrôler le titre.  
Pour 5 l. de Solution, peser 62 g. d'hyposulfite.

Titration des Solutions

a) par le bichromate de Potassium  
Solution N/10

- Prélever très exactement 20 cc de Solution de Bichromate de Potassium N/10, dans un erlen de 350 cc.
- Ajouter 10 cc d'une solution d'Iodure de Potassium à 10 % dans l'eau. puis 5 cc d'acide sulfurique 1/2.
- Agiter fortement puis ajouter 100 cc d'eau.
- Titrer avec la Solution d'hyposulfite à contrôler.
- La Solution vire du brun au vert clair

Pour 20 cc de  $\text{Cr}^{2+}\text{O}_7^{2-}\text{K}^2\text{N}/10$  on doit verser 20 cc de  $\text{S}^{2-}\text{O}_3^{2-}\text{Na}^2\text{N}/10$

Tolérance  $\pm 0,1$  cc

cSolution N/20

Opérer de la même manière que ci-dessus mais en prenant 50 cc de Bichromate de Potassium N/50.

Pour 50 cc de  $\text{Cr}^{2+}\text{O}_7^{2-}\text{K}^2\text{N}/50$  on doit verser 20 cc de  $\text{S}^{2-}\text{O}_3^{2-}\text{Na}^2\text{N}/20$

Tolérance  $\pm 0,1$  cc

B) par l'acide sulfurique

Solution N/10

- Placer dans un erlen de 250 cc, 20 cc de solution d'iodure de Potassium à 20 % dans l'eau, puis 15 cc d'une solution d'iodate de Potassium à 2 % dans l'eau.
- On ajoute alors 20 cc exactement mesurés d'acide sulfurique N/10. bien agiter- La solution prend une coloration brune.
- Titrer alors avec la solution d'hyposulfite à contrôler jusqu'à disparition complète de la teinte jaune.
- On eput également ajouter sur la fin du dosage quelques d'empois d'amidon. La solution prend alors une teinte bleue. Titrer jusqu'à disparition de cette coloration.

Pour 20 cc de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$  on doit verser 20 cc d'hyposulfite N/10.

Tolérance  $\pm$  0,1 cc

Solution N/20

Opérer de la même façon mais en prenant

- 10 cc d'iodure de Potassium
- 10 cc d'iodate de Potassium
- 10 cc d'acide sulfurique N/10

Pour 10 cc de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$  on doit verser 20 cc d'hyposulfite N/20

Tolérance  $\pm$  0,15 cc

## CHAPITRE VIII

---

Phosphore	.....	336
Silice	.....	337
Sulfate	.....	338



SOLUTIONS TITREES
Phosphore

Sécher à l'étuve, 24 heures à 105°, du phosphate monopotassique.

SOLUTION A 1 mg/cc  $P^{2}O^{5}$

- Peser 1,917 g de phosphate monopotassique.
- Dissoudre à l'eau bidistillée
- Passer en fiole jaugée de 1 litre
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée
- Bien agiter. Conserver en flacon de plastique.

SOLUTION A 100 %/cc  $P^{2}O^{5}$

Obtenue par dilution de 100 cc de solution à 1 mg/cc, en fiole jaugée de 1000 cc avec de l'eau bidistillée. Conserver en flacon de plastique.

SOLUTION A 5 %/cc  $P^{2}O^{5}$

Obtenue par dilution de 50 cc de solution à 100 %/cc, en fiole jaugée de 1000 cc avec de l'eau bidistillée. Conserver en flacon de plastique.

VERIFICATION DES TITRES

Solution à 1 mg/cc  $P^{2}O^{5}$

- Prélever très exactement 5 cc de solution, avec une pipette jaugée, passer en fiole jaugée de 100 cc, compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.
- Etalonner le photomètre de flamme avec la solution d'étalonnage "K 2" utilisée pour les analyses des eaux.
- Photométrer la solution diluée, on doit obtenir 27,5 %/cc  $\pm$  1 %/cc.

Solution à 100 %/cc  $P^{2}O^{5}$

- Prélever très exactement 50 cc de solution, avec une pipette jaugée, les passer en fiole jaugée de 100 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.
- Etalonner le photomètre de flamme avec la solution d'étalonnage "K 2" utilisée pour les analyses d'eaux.
- Photométrer la solution ainsi siluée, on doit obtenir 27,5 %/cc  $\pm$  1

Solution à 5 %/cc  $P^{2}O^{5}$

- Etalonner le photomètre de flamme avec la solution d'étalonnage "K 1" utilisée pour les analyses d'eaux.
- Photométrer la solution à 5 %/cc  $P^{2}O^{5}$  on doit avoir 27,5 %/cc  $\pm$  1 %/cc.

SOLUTIONS TITREES
SILICE

#### SOLUTION A 1mg/cc de $\text{SiO}_2$

- Calciner 2 heures à  $1000^\circ$  de la silice pure.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur bien hermétique.
- Peser très rapidement et très exactement 1 g de silice dans un creuset de platine.
- Ajouter 5 g d'un mélange à parties égales de carbonate de soude anhydre et de carbonate de potasse anhydre.
- Bien mélanger le tout et fondre, avec précautions pour éviter les projections, à  $1000^\circ$ .
- Refroidir et dissoudre (en capsule de porcelaine recouverte d'un verre de montre) par de l'eau permutée chaude.
- Quand la dissolution est complète, passer dans un ballon jaugé à 999  $\text{cm}^3$ . Compléter au trait de jauge avec eau permutée. Bien agiter.
- Passer aussitôt dans une fiole en plastique et ajouter 1  $\text{cm}^3$  d'acide fluorhydrique (mesuré dans une éprouvette de plastique ou à défaut peser 1,140 g dans un creuset de platine). Bien agiter.

#### VERIFICATION DU TITRE

Par gravimétrie, en complexant les ions  $\text{F}^-$  par de l'acide borique que l'on chasse ensuite sous forme d'ester-méthylborique.

- Peser 0,5 g d'acide borique, les placer dans une capsule de porcelaine de 250 cc, avec environ 20 cc d'eau permutée, faire dissoudre le plus possible, puis ajouter 50 cc de solution à 1 mg/cc de  $\text{SiO}_2$ .
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine puis lentement, et en agitant constamment, de l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition de la teinte rose. Ajouter encore 10 cc d'acide chlorhydrique et évaporer au bain-marie.
- En cours d'évaporation, quand la solution est bien chaude, chasser l'acide borique par addition d'alcool méthylique, comme il est expliqué au paragraphe "mode opératoire", 3e alinéa page 122 du Tome III (analyse des Sols, Roches, Minéraux).
- Poursuivre ensuite l'évaporation de la silice et son évaporation fluorhydrique, comme décrit pages 120 et 121 du Tome III.
- On doit obtenir 50 mg de  $\text{SiO}_2 \pm 1$  mg.

SOLUTIONS TITREES
$\text{SO}_4^{4--}$

Les solutions sont établies à partir de sulfate de sodium hydraté :  $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (sel de Gauber). Ce sel est utilisé tel quel, sans séchage à l'étuve.

SOLUTION A 1 mg/cc de  $\text{SO}_4^{4--}$

Peser très exactement 3,354 g de sulfate de sodium hydraté. Faire dissoudre à l'eau bidistillée. Passer en fiole jaugée de 1 litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

SOLUTION A 100 ‰/cc de  $\text{SO}_4^{4--}$

Prélever avec une pipette, 100 cc de solution à 1 mg/cc, les passer dans une fiole jaugée de 1 litre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Bien agiter.

VERIFICATION DES TITRES

Solution à 1 mg/cc de  $\text{SO}_4^{4--}$

- Prélever, avec une pipette, 5 cc de solution à 1 mg/cc, les passer en fiole jaugée de 100 cc. Compléter avec de l'eau permutée. Bien agiter.
- Etalonner le photomètre de flamme, pour le dosage du sodium, avec la solution Na 2 utilisée pour les analyses d'eaux.
- Photométrer la solution diluée, on doit obtenir 24 mg/l de Na  $\pm 1$  mg/l.

Solution à 100 ‰/cc de  $\text{SO}_4^{4--}$

- Prélever, avec une pipette, 25 cc de solution à 100 ‰/cc, les passer en fiole jaugée de 50 cc. Compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée. Bien agiter.
- Etalonner le photomètre de flamme comme décrit ci-dessus avec la solution Na 2.
- Photométrer la dilution effectuée, on doit obtenir 24 mg/l de Na  $\pm 1$  mg/l.