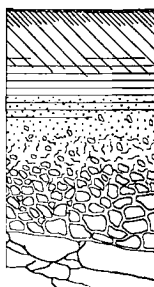




C. MARIUS
C. PAYCHENG
J. LOPEZ

**LA DÉTERMINATION DU SOUFRE
ET DE SES COMPOSÉS
AU LABORATOIRE O.R.S.T.O.M
DE DAKAR**



OCTOBRE 1976

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE O.R.S.T.O.M. DE DAKAR



LA DETERMINATION DU SOUFRE ET DE SES COMPOSES
AU LABORATOIRE O.R.S.T.O.M. DE DAKAR

-

G. MARIUS
G. PAYCHENG
J. LOPEZ

I N T R O D U C T I O N

L'un des programmes de recherches de la Section de Pédologie du Centre O.R.S.T.O.M. de DAKAR est "l'Etude de la pédogenèse dans le domaine fluvio-marin".

Ce programme qui a démarré avec J. VIEILLEFON en 1965 se poursuit avec C. MARIUS depuis 1971.

Or, il est bien connu depuis longtemps que le facteur dominant de la pédogenèse des sols du milieu fluvio-marin en zones intertropicales - sols de mangroves - est le soufre, aussi J. VIEILLEFON avait-il procédé au cours de son séjour au Sénégal, à un recensement des méthodes de dosage des composés du soufre, et à la mise au point de certaines d'entre elles, notamment les dosages de sulfures solubles, soufre élémentaire, sulfures insolubles...

Depuis 1973, le laboratoire du Centre O.R.S.T.O.M. de DAKAR s'est équipé d'un Sulmograph WOSTHOFF et l'un de nous a pu, au cours d'un stage au laboratoire de Pédologie de WAGENINGEN, s'initier aux méthodes de dosage de la pyrite et de la jarosite.

Rappelons enfin que le "Sulphur Institute" a édité dans son bulletin technique n° 14 toutes les méthodes de détermination du soufre dans les sols et les plantes et que J. VIEILLEFON a fait en 1968 une mise au point bibliographique sur le dosage des composés soufrés dans les sols formés sur alluvions fluvio-marines.

Toutes les méthodes que nous allons passer en revue sont désormais entrées dans la routine et nous ne pensons pas nous tromper en avançant l'idée que le laboratoire de DAKAR est certainement le seul de l'O.R.S.T.O.M. à effectuer ces analyses. Nous profitons de cette occasion pour adresser nos vifs remerciements à Mr. L. Th. BEGHEIN chef du Laboratoire de Pédologie de WAGENINGEN qui a bien voulu nous consacrer quelques journées en Octobre 1973 pour la mise au point des méthodes de dosages de la pyrite et de la jarosite.

1. Caractères particuliers des sols d'alluvions fluvio-marines

Les sols d'alluvions fluvio-marines des zones d'estuaires et deltas des régions tropicales supportent une végétation particulière - halophile - la mangrove à palétuviers. Ils sont caractérisés par leur richesse en sulfures - principalement en pyrites - provenant de la réduction des sulfates de l'eau de mer sous l'influence de bactéries sulfato-réductrices en milieu anaérobie et riche en matières organiques.

Par drainage naturel ou provoqué (polders)- les sulfures s'oxydent et le principal produit de cette oxydation est un sulfate basique de fer de formule $K Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_6$: la jarosite. Il en résulte une acidification marquée des sols, qui sont, de ce fait, communément désignés "Sols sulfatés acides" ou "cat-clays".

Le soufre se présente dans ces sols, sous les différentes formes gazeuse (H_2S), soluble (sulfures, sulfates), insoluble (pyrite, jarosite).

2 - Prélèvements et stockage des échantillons

Compte tenu de l'évolution très rapide de ces sols - et notamment des sulfures - on attache une importance particulière au mode de prélèvement et de stockage des échantillons.

Les prélèvements s'effectuent à l'aide d'une pelle à vase, qui est un cylindre de 10 cm de diamètre découpé sur toute la longueur (1 m à 1,20 m) à un peu plus de la moitié. Pour les prélèvements plus profonds, on utilise depuis 1975 un carottier à piston stationnaire qui permet de prélever des carottes de 1 m, non perturbés, dans des tubes en plastique. Après avoir préalablement effectué une série de déterminations sur le terrain : pH, Eh, les échantillons provenant de la pelle à vase sont prélevés dans des flacons en plastique de 250 ou 500 cc, à double fermeture, et conservés immédiatement soit en réfrigérateur, soit dans un congélateur. Quant aux carottes, elles sont découpées, introduites dans des sacs plastiques immédiatement soudés aux 2 extrémités et stockées au congélateur. A leur arrivée au laboratoire on prélève éventuellement une fraction des échantillons pour être lyophilisés. La fraction qui reste est divisée en 2 parties : l'une sera conservée au frais, l'autre sera séchée à l'air.

Signalons aussi que, presque systématiquement, un échantillon d'eau est prélevée dans le trou de la pelle à vase ou du carottage.

Sur cet échantillon d'eau, on procède à une série de déterminations sur le terrain (pH, Eh, conductivité) dont celle des sulfures, à l'aide de la trousse HACH. Le mode opératoire est le suivant :

Dans un premier petit flacon carré, on verse de l'eau distillée jusqu'au trait gradué : 23 ml.

Dans le 2ème flacon carré, on verse un échantillon d'eau de la nappe, jusqu'au trait gradué.

Aux 2 flacons, on ajoute ensuite successivement 1 cc de l'indicateur marqué sulfide 1 et de l'indicateur sulfide 2. En présence de sulfures, le liquide du flacon 2 vire au bleu.

Un cercle coloré gradué, permet, par comparaison d'estimer semi-quantitativement la teneur en sulfures de l'eau.

3 - Déterminations des composés du soufre sur échantillon frais

3.1. Test de la présence des pyrites (Méthode de EDELMAN)

Dans un tube à essai, on ajoute à 0,2 g de sol, 1 cc environ de liquide détergent et environ 0,5 cc de solution de sodium azide (dissoudre 1,27 g d'iode sublimé et 2,4 g de IK dans 8 cc d'eau.

Diluer à 100, ajouter 3 g de N_3Na et dissoudre).

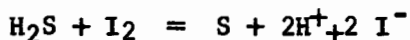
La formation de mousse indique la présence de sulfures. D'après PONS :

- une mousse de 2 cm de hauteur correspond à 1,4 % de S
- une mousse de 0,3 cm sur les bords, mais recouvrant toute la surface du liquide correspond à 0,8 % S
- une mousse de 0,3 cm sur les bords mais ne recouvrant pas le centre du liquide correspond à 0,4 % de S.

3.2. Dosage de H_2S et sulfures solubles (Méthode de GONI-PARENT)

3.2.1. PRINCIPE :

L'hydrogène sulfuré, dégagé par attaque chlorhydrique est amené à barboter dans une solution d'Acétate de zinc et de Cadmium. Les sulfures de Zn et Cd obtenus sont dosés iodométriquement en milieu légèrement acide suivant la réaction :



En milieu alcalin une partie des sulfures serait oxydés en sulfates.



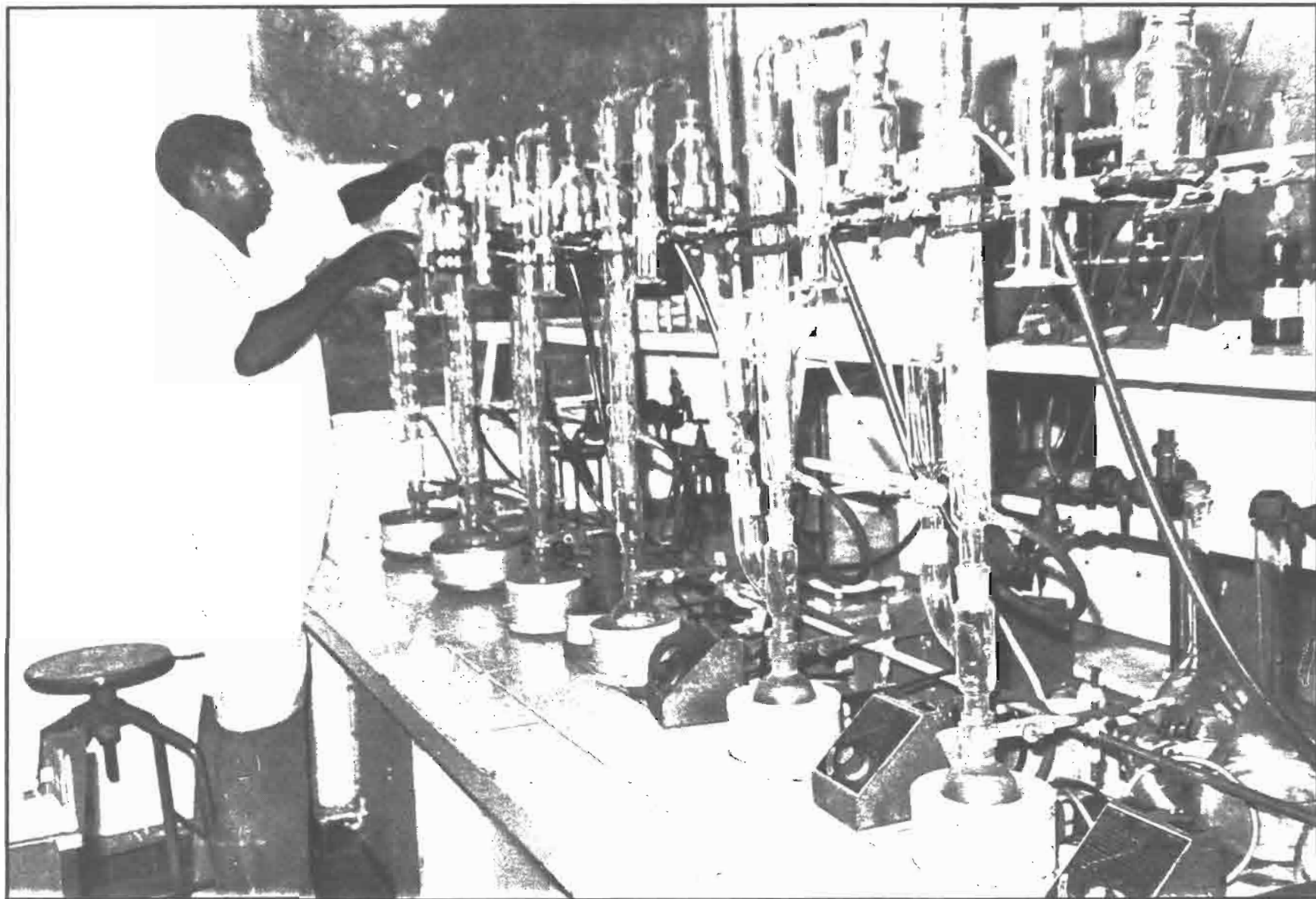
3.2.2. APPAREILLAGE : Voir figure I

3.2.3. REACTIFS : Solution acétate de Zinc et de Cadmium.

Zn	$(CH_3 - COO)_2$	17 g
Cd	$(CH_3 - COO)_2$	8 g
	$CH_3 - COOH$	200 ml
	H ₂ O	q. s.1000 ml

H Cl N

100 ml HCl concentré d'1,16, complétés à 1000 ml avec de l'eau distillée.



DOSAGE DES SULFURES SOLUBLES

- Empois d'amidon :

- . 10 g empois d'amidon
- . 40 mg iodure mercurique ou acide salicylique (100 mg) (agent de conservation)
- . 50 ml d'eau
- . Verser cette bouillie dans 1 litre d'eau bouillante
- . Laisser bouillir 2 minutes
- . Laisser refroidir et transvaser dans un flacon bouché émeri
- . cette solution se conserve 1 an.

1 ml de cette solution pour 40 ml de solution à doser

- Iode N/10

- Hyposulfite de sodium N/10

Pour ces deux solutions nous utilisons des ampoules Titrisol.

3.2.4. MODE OPERATOIRE : Sur le sédiment fraîchement prélevé faire une prise rapide de 50 à 100 g.

- . les placer dans le ballon à col rodé et verser 50 ml d'HClN par l'ampoule cylindrique
- . ouvrir l'eau de réfrigération
- . placer dans le chauffe-ballon et maintenir à légère ébullition pendant 1 heure en balayant l'appareil par un léger courant de CO₂ (3 à 4 bulles par seconde)
- . l'hydrogène sulfuré entraîné par le CO₂ vient barboter dans le premier flacon laveur, contenant 50 ml d'une solution faiblement acide d'Acétate de Zn et de Cd.
- . H₂S est alors fixé à l'état de SZn et SCd qui précipitent
- . un second flacon laveur placé à la suite du 1er permet de vérifier que tout H₂S a été piégé dans le 1er flacon.

3.2.5. DOSAGE :

- . prélever le 1er flacon laveur
- . introduire 5 ml d'une solution I₂ N/10 (ou 10 ml I₂ N/100 si le précipité de SZn et SCd est faible)
- . doser l'excès de I₂ par une solution d'hyposulfite de sodium N/10 (ou N/100 si on a utilisé l'iode N/100) en présence de 2 ml d'empois d'amidon.

3.2.6. CALCULS :

1 ml S₂O₃Na₂ N/10 1,603 mg de S
1 ml S₂O₃Na₂ N/100 0,1603 mg de S.

Donner les résultats en meq - S 0/00
et - S 0/00 pour la terre sèche à 105°.

3.3. Dosage du soufre élémentaire

3.3.1. PRINCIPE :

Après élimination par HCl N de l'hydrogène sulfuré le soufre élémentaire est extrait par l'acétone en présence de Cuivre métallique. Le sulfure de cuivre ainsi formé est dosé par iodométrie.

3.3.2. APPAREILLAGE : Extracteur de Soxhlet.

3.3.3. REACTIFS :

- Cuivre en poudre, pur et sec
 - Acétone P.a. 600 ml HCl concentré $d = 1,16$ complétés à 1000 ml avec H_2O , (ou 500 ml HCl concentré $d = 1,18$ complétés à 1000 ml)
 - HCl 6N
 - Iode N/10
 - $S_2 O_3 Na_2$ N/10
 - Empois d'amidon
- } Voir méthode dosage H_2S

3.3.4. MODE OPERATOIRE : Le soufre élémentaire est dosé sur le résidu solide provenant de l'attaque du sédiment par HCl (dosage H_2S)

- Filtrer le résidu d'attaque sur Buchner muni de deux filtres rapides laver à l'eau jusqu'à disparition des chlorures vérifier au nitrate d'argent
- Sécher à l'étuve à 105°
- Broyer et passer au tamis 0,200 mm
- Peser, on a le poids P_2
- Placer la totalité du produit obtenu dans une cartouche d'extraction Soxhlet
- Mettre 0,4 g de cuivre en poudre et 105 ml d'acétone dans le ballon de l'extracteur
- Placer la cartouche dans le corps de l'extracteur, couvrir du manchon réducteur et monter l'appareil
- Ouvrir la circulation d'eau du réfrigérant et chauffer doucement dans le chauffe-ballon pendant 4 heures
- Observer le premier siphonnage qui doit normalement se produire au bout d'une demi-heure environ, et ajouter s'il y a lieu de l'acétone par l'ouverture supérieure du réfrigérant, en particulier si le ballon contenant l'acétone risque de venir à sec
- En fin d'extraction, attendre un dernier siphonnage dans l'appareil et arrêter le courant - arrêter le réfrigérant 5 minutes plus tard
- Débrancher ensemble le ballon et le corps extracteur, puis verser le liquide restant dans l'extracteur en inclinant celui-ci sur le ballon
- Verser le contenu du ballon dans le ballon rond de 250 ml à tubulures (2) en s'aidant de la pissette à acétone.

- Placer une colonne à rectifier suivie d'un réfrigérant sur le ballon et distiller l'acétone à 80° en le recueillant dans un récipient placé à un niveau inférieur à celui de l'erlenmeyer

(Cet acétone de récupération est stocké et pourra servir pour le laboratoire de Micromorphologie).

- Après refroidissement, récupérer le contenu de la cartouche d'extraction et stocker pour le dosage suivant (soufre des sulfures).

3.3.5. DOSAGE

- Placer le ballon contenant le résidu évaporé sur l'appareil qui a servi au dosage de H₂S
- Procéder à la détermination du soufre comme pour le dosage de H₂S mais en attaquant avec HCl 6N

3.3.6. CALCULS : Id à ceux de H₂S

mais on obtient directement un 0/00 de S de terre séchée à 105°.

3.4. Dosage des sulfures insolubles

Le résidu provenant de l'extraction de H₂S et du soufre est dosé au sulmograph WOSTHOFF selon une méthode qui sera citée plus loin à propos du dosage du soufre total

3.5. Dosage du soufre des pyrites (Méthode de PETERSON modifiée par N. VAN BREMMEN).

3.5.1. PRINCIPE DE LA METHODE

Extraction successive des composés non-pyritiques avec HCl concentré et de la pyrite avec NO₃H concentré

Détermination du fer dans l'extrait de l'acide nitrique.

3.5.2. REACTIFS

a/ HCl 20 % .Diluer 532 ml de HCl concentré (37,6 %) avec de l'eau jusqu'à 1 l

b/ HNO₃. 68 %. Diluer 970 ml de NO₃H concentré (70,1 %) avec de l'eau jusqu'à 1 l.

3.5.3. APPAREILLAGE

Unité d'extraction : comprenant un ballon de 250 ml, un extracteur SOXHLET et un réfrigérant, montée sur une plaque chauffante.

3.5.4. MODE OPERATOIRE

- Peser 3 g de sol frais ou lyophilisé et mélanger à 1 ou 2 g de sable moyen de plage.
- Dans un tube de verre de 2,5 cm de ϕ environ et de 6-7 cm de long, ouvert aux 2 extrémités, mettre de la laine de verre à un bout + $\frac{1}{2}$ cm de sable
- Ajouter ensuite l'échantillon de terre, puis $\frac{1}{2}$ cm de sable, et compléter avec de la laine de verre, le tout étant surmonté d'1 g environ de $S_2O_4 Na_2$ ou de pierre ponce
- Préparer un témoin dans un tube avec du sable blanc
- Dans les ballons, mettre 150 ml de HCl 20 % avec quelques billes de verre
- Dans les extracteurs SOXHLET mettre les tubes de verre
- Chauffer pendant 15 heures
- Sortir les tubes et les laver au-dessus d'une fiole à vide jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit de 4-5 (papier pH)
- Laver les extracteurs et les ballons
- Mettre dans les ballons 150 ml de NO_3H à 68 %, refaire l'installation et chauffer pendant 15 heures
- Au bout de 15 heures, arrêter et éventuellement ajouter un peu d'eau distillée dans les extracteurs pour faire descendre toute la solution dans les ballons
- Vider les ballons dans des fioles coniques de 250 cc recouvertes d'un entonnoir sur lequel on met les tubes qu'on lave avec de l'eau distillée jusqu'à disparition des traces de fer (papier pH)
- Ajuster à 250 - Laisser refroidir*
- Préparer des fioles de 100 cc et des fioles coniques de 25 cc
- Pipeter 5 cc des fioles de 250 cc et les verser dans les fioles de 100. Ajuster à 100 cc
- Pipeter 2 cc dans les fioles de 100 et les verser dans les fioles de 25 pour le dosage de Fe
- Dans 3 fioles de 25 ml mettre respectivement 2 cc de solution étalons à 50 - 100 et 150 μ /cc de Fe_2O_3
- Ajouter environ 10 cc d'eau dans toutes les fioles
 - + 2 cc de solution tampon
 - + 1 cc d'hydroxylamine (à la burette graduée)
 - + orthophénantroline 2 cc à 0,5 %
- Ajuster
- Doser au spectrophotomètre à 480 nm. D'où x μ /cc de Fe_2O_3 dans dans la fiole de 100 cc

* Au cas où on posséderait un autoanalyseur Technicon (comme à DAKAR), on procède comme suit :

Prélever 50 cc de la solution dans des béchers de 100 cc forme haute. Attaquer à l'eau régale jusqu'à sec. Reprendre et ajuster à 50 cc avec HCl 1 %. Diluer en fonction de la gamme. Doser au Technicon. $S \% = 0,8 \times Fe_2O_3 \%$

3.5.5. CALCULS :

$$S \% = \frac{\text{mg Fe}_2\text{O}_3 \text{ (courbe)} \times 7 \times 15 \times 8 \times 250 \times 100 \times 100}{10 \times 7 \times 15 \times 5 \times \quad \times p \text{ (mg de terre sèche prélevé)}}$$

4 - Déterminations des composés du soufre sur échantillons séchés à l'air

4.1. Sulfates solubles

Les sulfates solubles sont dosés sur l'extrait aqueux 1/10 qui sert à la détermination des sels solubles. On part du principe que le rapport sol/eau 1/10 permet la solubilisation de tous les sels solubles et en particulier des sulfates.

4.1.1. REACTIF :

Chlorure de Baryum en solution à 10 %.

4.1.2. DOSAGE :

Prise d'essai : Variable selon la salinité totale du sol. Plus la salinité est élevée, moins la prise d'essai sera importante. La plupart des sols de mangroves du Sénégal étant très salés, la prise d'essai est généralement inférieure à 20 ml.

Dans un bécher de 250 ml, on ajoute à la prise d'essai un excès d'acide chlorhydrique. Porter à ébullition et verser goutte à goutte la solution bouillante de chlorure de Baryum. Laisser déposer une nuit et filter. Laver le précipité à l'eau bouillante jusqu'à élimination des chlorures (nitrate d'argent). Sécher le précipité à l'étuve. Calciner au moufle à 900°C.

Soit p : le poids en mg de ce précipité.

4.1.3. CALCULS

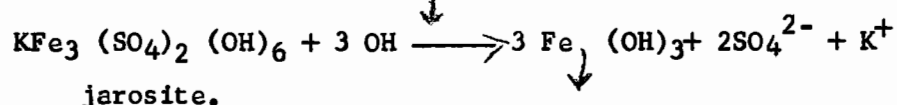
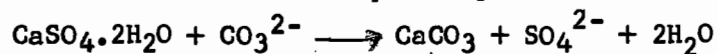
$$\text{SO}_4 \text{ meq/l} = \frac{p}{0,1167 \times \text{prise d'essai (cc)}} = x$$

$$S \% = \frac{x}{6,2}$$

4.2. Dosage du soufre du gypse et de la jarosite

4.2.1. Principe de la méthode

a/ Dissolution des sulfates solubles dans l'eau (CaSO₄) et hydrolyse du sulfate de la jarosite KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ dans une solution de carbonate basique d'après les réactions suivantes :



- b/ Dissolution du gypse et des autres sulfates solubles dans une solution N de NaCl.
- c/ Calcul du SO_4 de la jarosite par soustraction du taux des sulfates solubles du taux de sulfate trouvé par extraction au CO_3Na_2 .
- d/ Détermination turbidimétrique du sulfate comme précipité de sulfate de baryum en suspension dans une solution de gomme acacia.

4.2.2. REACTIFS

a/ Solutions d'extraction

Na_2CO_3 (1 %). NaCl N en solution.

- . Dissoudre 10 g de Na_2CO_3 et 58,5 g de NaCl dans 1 litre d'eau.

Solution NaCl N.

- . Dissoudre 58,5 g de NaCl dans 1 litre d'eau.

b/ Solution de SO_4 à 5 mg de SO_4/ml

- . Peser 2267,2 mg de SO_4K_2 séché à 105°C et dissoudre dans l'eau dans une fiole conique de 250 cc.

c/ Solution standard : 0,500 mg SO_4/ml

- . Diluer 5 ml de la solution b dans de l'eau jusqu'à 1 volume de 50 ml dans une fiole volumétrique. Préparer des solutions fraîches avant les déterminations.

d/ Acide Nitrique 25 %

- . Diluer 90 ml d'acide nitrique concentré (70 %) dans de l'eau jusqu'à 250 ml.

e/ Solution d'acide acétique - Acide orthophosphorique

- . Mélanger 180 ml d'acide acétique glacial avec 60 ml d'acide orthophosphorique 85 %.

f/ Solution d'acide acétique - gomme acacia

- . Mélanger 25 ml d'une solution de gomme acacia 1 % (1 g de gomme dissoute dans 100 cc d'eau) avec 25 cc d'acide acétique glacial - Filtrer.

g/ Suspension-mère de SO_4Ba

- . Dissoudre 9 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 22 cc d'eau chaude. Ajouter une solution contenant 750 mg de SO_4Na_2 dans 250 cc d'eau. Faire bouillir et refroidir rapidement. Ajouter 4 ml de la solution gomme acacia-acide acétique. Préparer cette solution avant chaque détermination.

h/ Cristaux de BaCl₂, 2H₂O < 1 mm

i/ Eau régale

- Mélanger 3 parties de HCl concentré à 1 partie de NO₃H concentré.

j/ HCl N

- Diluer 20 cc de HCl concentré avec de l'eau jusqu'à 250 cc.

4.2.3. MODE OPERATOIRE

- Peser a_g (1 < a < 5) de l'échantillon et le broyer dans un creusé en porcelaine.

a/ Gypse + jarosite

- Mettre les échantillons dans des béchers de 100 ml. Ajouter 50 cc de solution 1 % CO₃Na₂ + ClNaN. Couvrir avec un verre de montre et porter au bain-marie pendant 6 heures.

b/ Gypse

- Mettre les échantillons dans des tubes à centrifuger de 100 ml. Ajouter 50 cc de ClNa à la pipette. Fermer avec bouchons et agiter pendant 4 heures.

- a/
- Arrêter le bain-marie et transférer les jus des béchers dans des tubes à centrifuger de 100 ml. Centrifuger 1800 t/min.
 - Transférer tout le surnageant dans des fioles jaugées de 100 cc.
 - Ajouter 25 cc de ClNa 1N dans les tubes à centrifuger et agiter.
 - Centrifuger à 1800-2000 t/min.
 - Verser le surnageant dans les fioles de 100 et ajuster avec de l'eau distillée.

- b/
- Arrêter l'agitateur après 4 heures. Laisser reposer et centrifuger à 1800 t/min. pendant 15 mn.
 - Pipeter 25 cc du surnageant et les verser dans des fioles Kjehdahl.

- a/
- Pipeter 25 cc des solutions contenues dans les fioles de 100 cc et les verser dans des béchers de 100 cc forme haute.

La suite des opérations concerne les 2 dosages

- Ajouter 3 cc d'eau régale dans les béchers avec quelques billes de verre et les porter à sec.
- Ajouter encore 3 cc d'eau régale et porter à sec.
- Ajouter une dernière fois 3 cc d'eau régale et porter à sec.
- Ajouter 10 cc d'eau + 2 cc de HClN et chauffer doucement

- Ajouter un peu d'eau distillée
- Transvaser le tout dans des fioles jaugées de 100 cc à travers un filtre. Laver plusieurs fois les filtres et ajuster à 100 cc.
- Prélever 25 cc de la solution et les verser dans des fioles jaugées de 50 cc
- Préparer 8 fioles de 50 cc pour solutions standards
 - . Dans chaque fiole mettre 0, 1, 2 7 cc de solution standard de SO_4 à la pipette. Ajouter à la burette graduée 6,25 cc de ClNa N dans chacune des fioles + un peu d'eau distillée.
- Ajouter successivement dans toutes les fioles (y compris série standard) : 5 cc de NO_3H , 4 cc d'acide acétique phosphorique et de l'eau à l'éprouvette graduée.
- Agiter et laisser reposer.
- Préparer la solution de SO_4Ba .
 - . 9 g de BaCl_2 + 22 cc d'eau chaude. Ajouter la solution de SO_4Na_2 (750 mg de SO_4Na_2 dans 250 cc d'eau). Faire bouillir et refroidir rapidement. Ajouter 4 cc de solution gomme acacia-acide acétique.
- Ajouter 1 cc de sol de SO_4Ba dans chaque fiole, à la pipette, et en même temps environ 0,5 g de $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ solide.
- Faire à 2 cette opération. Agiter - Laisser reposer 15 minutes.
- Agiter chaque flacon 5 fois. Laisser reposer 5'. Agiter 5 fois. Laisser reposer 5'. Ajouter 2 cc de sol gomme acacia, Acide acétique. Ajuster. Agiter.
- Agiter 20 fois chaque flacon avant le dosage au colorimètre.

4.2.4. CALCULS

a/ Gypse + jarosite

b = mg de SO_4 d'après la courbe

a = mg de sol prélevé

$$S \% = \frac{b}{a} \times \frac{1600}{3}$$

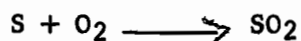
b/ Gypse :

$$S \% = \frac{b}{a} \times \frac{800}{3}$$

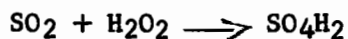
4.3. Soufre total (Dosage au Sulmograph)

4.3.1. PRINCIPE DE LA METHODE

On dose le soufre par combustion de l'échantillon dans un courant d'oxygène à 1350°C



Le SO₂ provenant de la combustion du soufre est absorbé dans une solution oxydante H₂SO₄ + H₂O dans laquelle CO₂ n'est pas retenu



La concentration du soufre est déterminée par variation de la conductivité avant et après passage du SO₂ dans la cellule contenant la solution oxydante.

4.3.2. APPAREILLAGE (Fig. 2)

Il se compose de 3 parties : le four à combustion - la cellule de mesure (ou analyseur) - l'enregistreur.

- Le four à combustion est commun aux 2 appareils : CARMOGRAPH et SULMOGRAPH. La température est réglable jusqu'à 1400°
- La cellule de mesure comprend les parties suivantes :
 - . 1 serpentin de verre G3 pour compensation de température de la solution oxydante avec le tuyau d'insertion
 - . 1 résistance de référence
 - . 1 réacteur G4 où le gaz réagit avec la solution oxydante
 - . 1 électrode de mesure G2 pour la solution oxydante utilisée
 - . 1 séparateur de gaz G5
 - . 1 plaque "presse-boutons" pour le remplissage et la vidange du volume de solution oxydante mesuré en G2

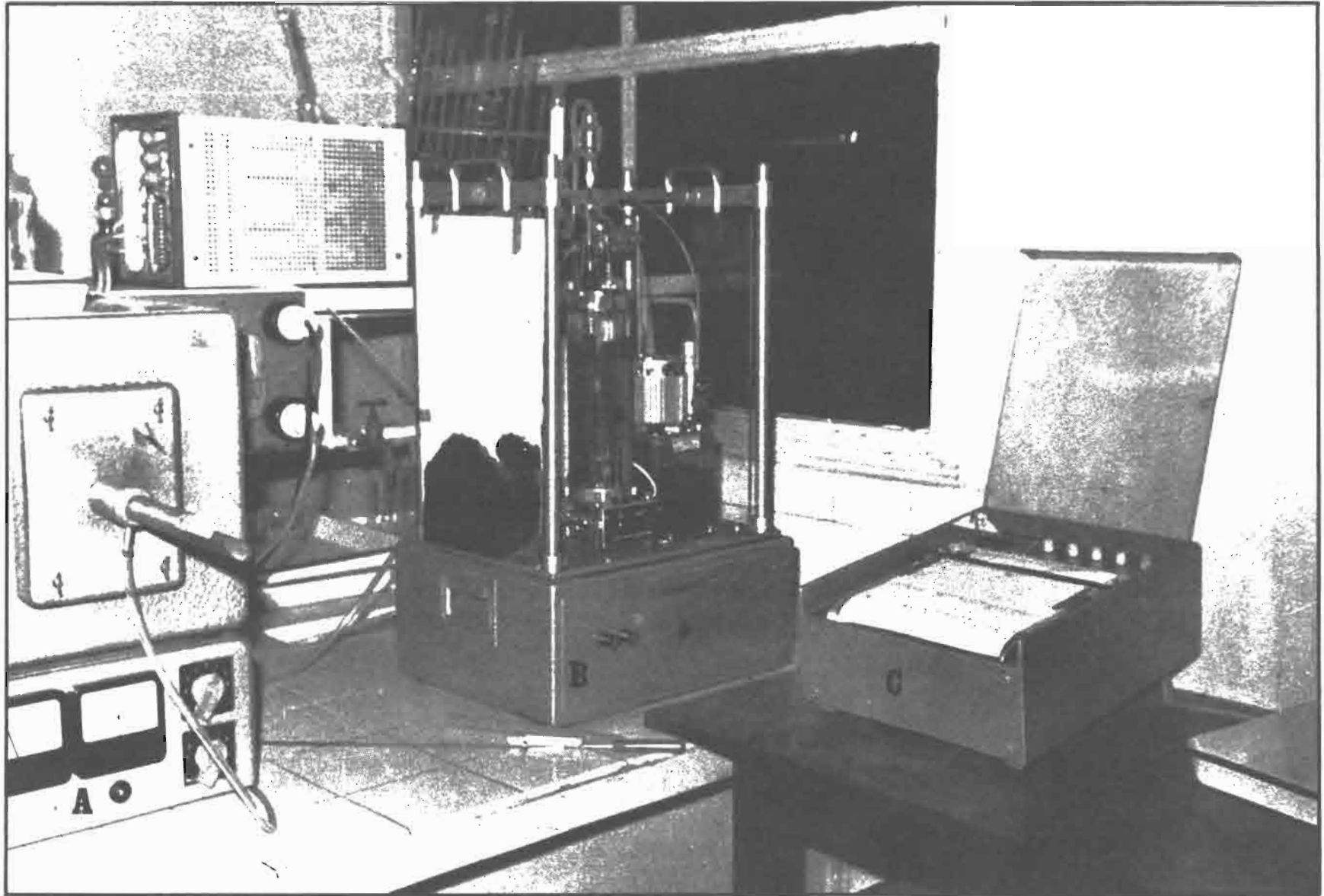
Afin d'avoir des températures uniformes, les électrodes, comme le serpentin G3 et le réacteur G4 sont immergées dans un bain d'huile agité en permanence par des insufflations d'air.*

4.3.3. MODE OPERATOIRE

a/ Chauffage du four :

- Mettre en position "ON" le disjoncteur général
- Placer le bouton GROB sur la position 4
- Placer le bouton FEIN sur la position 3
- Ne pas dépasser 12A
- Lorsque la température atteint 1350°, régler ces deux boutons pour que la température soit stable (GROB sur 4 - FEIN sur 1).

* L'appareil étant doué d'une sensibilité excessive, une modification a dû être apportée au pont de mesure. Cette modification accompagnée de celle de la concentration de la solution oxydante permet, à présent, le dosage d'échantillons très riches en soufre. Une nouvelle technique d'étalonnage avec du sulfate de cuivre a été adoptée.



A _ FOUR

B _ ANALYSEUR

C _ ENREGISTREUR

- b/ Oxygène : Ouvrir la bouteille d'oxygène purifié (sec pour aviation) et régler le débit pour avoir un retour d'oxygène à l'entrée du tube à environ 3 l/mm soit une pression de 50 mm d'eau.
- c/ Mise en marche du Sulmograph
- . Allumer l'olive C se trouvant derrière l'appareil
 - . Laisser la pompe fonctionner 1 à 2 minutes
 - . Remplir de solution oxydante l'ampoule de 18 ml (20 cc de H_2SO_4 N/10 + 0,5 cc H_2O_2 30 % compléter à 1 litre).
 - . Après chaque mesure, un premier remplissage est nécessaire pour rincer la cellule
 - . Mettre en marche l'enregistreur à l'aide du bouton N8
- d/ Dosage
- . Le bouton N3 étant sur la position I, on ajuste avec précision le zéro à l'aide du bouton de correction du zéro N2
 - . On place alors dans le four à combustion, la nacelle-préala-blement calcinée - avec l'échantillon à doser et 1 g de sable de Fontainebleau.
Un instant après, le stylet N1 commence à se déplacer vers la droite. Du début à la fin de la réaction entre SO_2 et la solution oxydante, il se passe environ une minute avant que le stylet soit stabilisé.
 - . Si l'échelle n° 1 n'est pas suffisante, on passe sur l'échelle II, avec le bouton N3. La sensibilité de l'échelle II doit être étalonnée avec un standard
 - . En enfonçant le bouton C (purging) le liquide de réaction usagé est évacué ; afin de fermer la sortie, on enfonce momentanément le bouton rouge ; puis c'est le tour du balayage avec de la solution fraîche.
- e/ Contrôles
- On analyse des échantillons de contrôles de quantités de soufre connues. On utilise à cet effet, l'acide sulfanilique et le sulfate de plomb comme substances standards.

Une cellule électronique de référence, incluse dans l'appareil permet un réglage rapide avec le potentiomètre No - Sa valeur exacte correspond à 0,18 mg de S. Cette cellule n'empêche toutefois pas les contrôles avec les substances standards.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BEATON, J. - BURNS, G.R. - 1968 - Détermination of sulphur in soils and plant material : Sulphur Institute - Technical Bull. n° 14.
- BEGHEIJN, L. Th. - VAN SCHUYLENBORGH, J. -
Methods for the analysis of soils used in the laboratory of soil
genesis of the Departement of Regional Soil Science -
WAGENINGEN, 1971.
- VAN BREEMEN, N. - 1971 - Methods of analysis.
Laboratory Information Paper n° 3 - Bangkok
- GONI, J. - PARENT, Ch.
Étude géochimique d'une tranche de sédiments fins actuels.
Bull. du BRGM - n° 5 - 1966 - pp. 28-31
- PETERSON, L. - 1969 - Acta Agriculturae Scandinavica 19 - pp. 40-44.
- VIEILLEFON, J. - 1968 - Mise au point bibliographique sur le dosage des composés du
soufre dans les sols formés sur alluvions fluvio-marines.
ORSTOM-DAKAR - Ronéo - 1968 - 18 pp.