

Dominique RAMBAUD

Narou Moussé N'DIAYE

Boniface FONSECA

Papa N'DIAYE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSIQUE ET CHIMIQUE
DES MILIEUX NATURELS :**

II. Recherche et dosage du Calcium, du Magnésium,
du Cuivre, du Titane, du Manganèse, du Chrome,
du Zinc et des Sulfates à l'aide du Titromatic Quéré.

FEVRIER 1971

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

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



CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSIQUE ET CHIMIQUE
DES MILIEUX NATURELS :

II - Recherche et Dosage du Calcium, du Magnésium, du Cuivre
du Titane, du Manganèse, du Chrome, du Zinc et des Sulfates
à l'aide du TITROMATIC Quéré .

par

Dominique RAMBAUD
Docteur de l'Université de Paris
Diplomé d'Etudes Supérieures de Sciences Naturelles.

Narou Moussé N'DIAYE, Boniface FONSECA, Papa N'DIAYE
Chimistes à l'O.R.S.T.O.M.

Centre ORSTOM de DAKAR
Février 1971

COPYRIGHT - ORSTOM 1971

R E S U M E

L'usage du Titromatic III Quéré est étendu à la détermination et au dosage d'autres cations (Cu, Ti, Mn, Cr, Zn, Fe, Mg, Ca) et d'anions (SO_4^{--}). Cet appareil est utilisé dans le domaine de ses possibilités colorimétriques, complexométriques, et volumétriques.

Les résultats obtenus à l'aide du Titromatic III Quéré sont mis en comparaison avec ceux donnés par l'utilisation du colorimètre JEAN et CONSTANT, ainsi que la spectrophotométrie d'absorption atomique (spectrophotomètre PERKIN - ELMER 290) - Une étude parallèle et systématique de ces résultats permet de cerner la validité et la reproductibilité des déterminations faites à l'aide du TITROMATIC III Quéré.

Les échantillons étudiés appartiennent essentiellement au domaine des Sciences de la Terre : minéralisations métalliques sédimentaires et magmatiques, roches saines éruptives et métamorphiques, produits de l'altération météorique, sols ferrallitiques.

Les dosages mis en oeuvre sont :

- calcium et magnésium et somme (Ca+Mg) dans les sols
- cuivre dans les minéralisations carbonatées
- titane dans l'ilménite (sables titanifères)
- manganèse dans les produits d'altération et minerais métalliques
- chrome dans les amphibolites
- zinc dans la blende
- le fer dans les sols rouges ferrallitiques,
- les sulfates dans les solutions d'extraction de sols de mangrove

L'examen des résultats obtenus et des dosages de ces éléments dans des milieux naturels différents, confirment les constatations déjà faites lors d'un précédent travail sur le fer, l'aluminium et le phosphore : parfaite reproductibilité des enregistrements, et souplesse de manipulation, malgré des conditions locales d'emploi pas toujours favorables.

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

La première partie de cette étude (1), nous avait conduit à porter notre attention sur les déterminations suivantes à l'aide du Titromatic III Quéré :

- dosage du fer total par complexométrie par l'E.D.T.A. en présence de Titone (1:2 dihydroxybenzène, 3:5 disulfonate de sodium) comme indicateur. Simultanément un dosage colorimétrique permettait de cerner la validité de nos résultats
- dosage de l'aluminium par complexométrie par l'E.D.T.A. à l'aide d'une solution de 3-3' diméthylnaphtidine à 0,08%
- enfin dosage du phosphore par colorimétrie.

L'ensemble de ces déterminations a été effectué sur des échantillons témoins (roches et sols) déjà analysés dans d'autres laboratoires tels que ceux des Services Scientifiques Centraux de l'O.R.S.T.O.M à Bondy, ceux du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques à Nancy (C.R.P.G.), et enfin ceux du Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface à Strasbourg. Les résultats obtenus dans ces centres de recherche par des moyens et des techniques différents des nôtres (Autoanalyseur Technicon, Quantométrie etc...) nous ont permis d'étalonner et de tester l'appareil dont nous disposons à Dakar, le Titromatic III Quéré.

Le rapport que nous présentons ici constitue le complément à notre précédent travail. Ainsi les possibilités d'utilisation du Titromatic déjà acquises pour le fer, l'aluminium et le phosphore, sont ici étendues à d'autres anions et cations : calcium, magnésium, cuiivre, titane, manganèse, chrome, zinc, sulfates dosés dans des milieux naturels très divers.

(1) RAMBAUD (D), N'DIAYE (N.M), FONSECA (B), N'DIAYE (P) - 1970 -

Contribution à l'étude physique et chimique des milieux naturels :
I Recherche et dosage du fer, de l'aluminium et du phosphore à l'aide
du Titromatic III Quéré - Centre ORSTOM de Dakar - Sénégal.

Hormis le Titromatic III Quéré, dont la mise au point technique et l'adaptation méthodologique constituent l'essentiel de notre recherche, nous avons utilisé deux autres méthodes de dosage : la colorimétrie (colorimètre Jean et Constant) et la spectrophotométrie d'absorption atomique (spectrophotomètre Perkin - Elmer 290) (1). Nous décrivons très brièvement ainsi, dans une première partie, les appareils, leur principe, leurs caractéristiques techniques ainsi que leurs multiples possibilités d'utilisations, quant aux problèmes envisagés.

Dans une seconde partie, après un rapide rappel concernant les traitements préalables des échantillons, et leur mise en solution (attaque triacide, fusion alcaline, attaque sulfo-fluorhydrique), nous décrivons brièvement les sols, les roches et les produits d'altération que nous avons étudié.

En dernier lieu enfin, et c'est l'essentiel de notre travail, nous envisagerons les dosages réalisés, élément par élément, en spécifiant la technique utilisée et en essayant de dégager, par comparaison des résultats acquis, la méthode la plus satisfaisante.

(1) Nous remercions vivement ici la Direction de l'Institut d'Élevage et de Médecine Vétérinaire des Pays Tropicaux (I.E.M.V.T.), et en particulier Monsieur FRIOT, de nous avoir permis d'accéder à leur appareillage d'absorption atomique.

CHAPITRE I :

DESCRIPTION DES APPAREILS UTILISES.

11 - LE TITROMATIC III QUERE

11.1 PRESENTATION DE L'APPAREIL

Il est hors de notre propos d'entrer dans le détail de la description de cet appareil relativement complexe : nous nous bornerons à en décrire les principaux organes, à signaler les multiples utilisations, surtout enfin, à préciser les modalités de son usage au laboratoire, en fonction des besoins.

Le TITROMATIC III Quéré est un potentiomètre enregistreur utilisé pour l'étude et la mesure des variations de pH, de potentiel, d'intensité de courant, de coloration etc...

- Principe de fonctionnement :

Il est constitué d'une unité de base (potentiomètre enregistreur) et de différents ensembles spécialisés (permettant six à sept types de mesures), qui ont pour but de ramener la mesure que l'on désire faire à une différence de potentiel, dont on connaîtra la valeur en lui opposant une autre différence de potentiel connue.

Il s'agit donc d'un potentiomètre asservi, qui fonctionne par annulation de potentiel, c'est à dire qu'à tout moment on met en opposition avec la source à mesurer une tension de même grandeur que celle-ci, mais de signe contraire. Cette tension d'opposition est donnée par une pile. Elle est appliquée sur une résistance de référence interchangeable : soit linéaire (dite LIS), soit logarithmique (dite LOG I, ou LOG 0,5). La recherche de l'équilibre est faite par un moteur entraînant le curseur qui se déplace sur la résistance.

11.2 UTILISATIONS ET POSSIBILITES

A l'unité de base peuvent s'adapter un certain nombre d'accessoires qui déterminent les différents usages du TITROMATIC, qui sont principalement la titrimétrie automatique, et la photométrie.

La fonction "titrimètre" permet l'étude et le contrôle des réactions électrochimiques en solution aqueuse ou en milieu anhydre telles que:

- variations de pH (tracé d'une courbe de titration acide/base)
- variations de potentiel,
- dosages iodométriques, conductimétriques, ampérométriques,.

La fonction "titrimétrie potentiométrique" enregistrée est particulièrement utile pour déterminer volumétriquement la correspondance de deux solutions dont l'une, titrée, sert de réactif, jusqu'à l'apparition d'une variation caractéristique au cours de la réaction. En effectuant l'enregistrement intégral d'un titrage, on obtient le volume de réactif débité (partie quantitative de la courbe), mais aussi l'enregistrement des variations physico-chimiques du milieu en fonction de l'addition de ce réactif.

- Les abscisses d'un tel diagramme (Fig. I) figureront les volumes de réactif introduit dans la solution à titrer: ceux-ci sont évidemment variables suivant les seringues utilisées (25 cc, 12,5 cc, 5 cc, 2,5cc 1,25cc pour 25 cm d'enregistrement).

- Les ordonnées représenteront soit des unités pH (de 0 à 10 unités pH), soit des millivolts (sensibilité maximum 250 mV pour 20 cm d'enregistrement, sensibilité minimum 1.000 mV pour également 20 cm d'enregistrement).

11.3 EMPLOI AU LABORATOIRE: LA PHOTOMETRIE AUTOMATIQUE

C'est surtout dans ses possibilités photométriques que nous avons utilisé, jusqu'à maintenant, le TITROMATIC III Quéré au Laboratoire du Centre ORSTOM de DAKAR. D'une part parce qu'elles correspondaient aux déterminations que nous voulions faire dans le domaine des Sciences de la Terre, d'autre part parce qu'il apparaît que c'est la fonction la plus aisée à mettre en oeuvre, tout en familiarisant l'utilisateur aux manipulations ultérieures.

Pour ce faire il suffit de remplacer la réponse des électrodes (utilisées en potentiométrie), par celle d'une cellule photo-électrique. On sélectionne la radiation incidente en plaçant devant la source lumineuse une série de filtres: il s'agit d'une série de filtres WRATTEN couvrant l'ensemble du spectre visible, soit:

440 nm, 480 nm, 520 nm, 590 nm, 605 nm, 630 nm.

La réponse de la cellule est traduite, soit en transmission par l'utilisation d'une résistance linéaire marquée LIS, soit en densité optique à l'aide de résistance à variations logarithmiques: l'une de module I (LOG I) pour laquelle 1 mm d'enregistrement correspond à 1/200 de densité optique, l'autre de module 0,5 (LOG 0,5), pour laquelle 1 mm d'enregistrement équivaut à 1/400 de densité optique.

Dans ces conditions, le diagramme obtenu (Fig. II et III) admettra comme coordonnées:

- les changements de densité optique, c'est-à-dire la variation photométrique en ordonnées,
- en abscisses, les volumes de réactif titrant (variables suivant le type de seringue utilisé).

L'ensemble de notre travail repose sur l'utilisation du TITROMATIC dans sa fonction photométrique par titrages colorimétriques: un colorant spécifique est introduit dans la solution à titrer et son changement caractéristique de teinte indique la fin de la réaction. Il en est ainsi du complexe, sel disodique de l'Acide Ethylène Diamine Tétracétique (E.D.T.A.), qui nécessite, ainsi que nous le verrons, l'usage d'indicateurs colorés, tels qu'une solution de 3-3'diméthylnaphtidine à 0,08% dont la zone de virage est difficile à saisir. La grande sensibilité du TITROMATIC et la possibilité de contrôler à tout moment la vitesse de la réaction en agissant

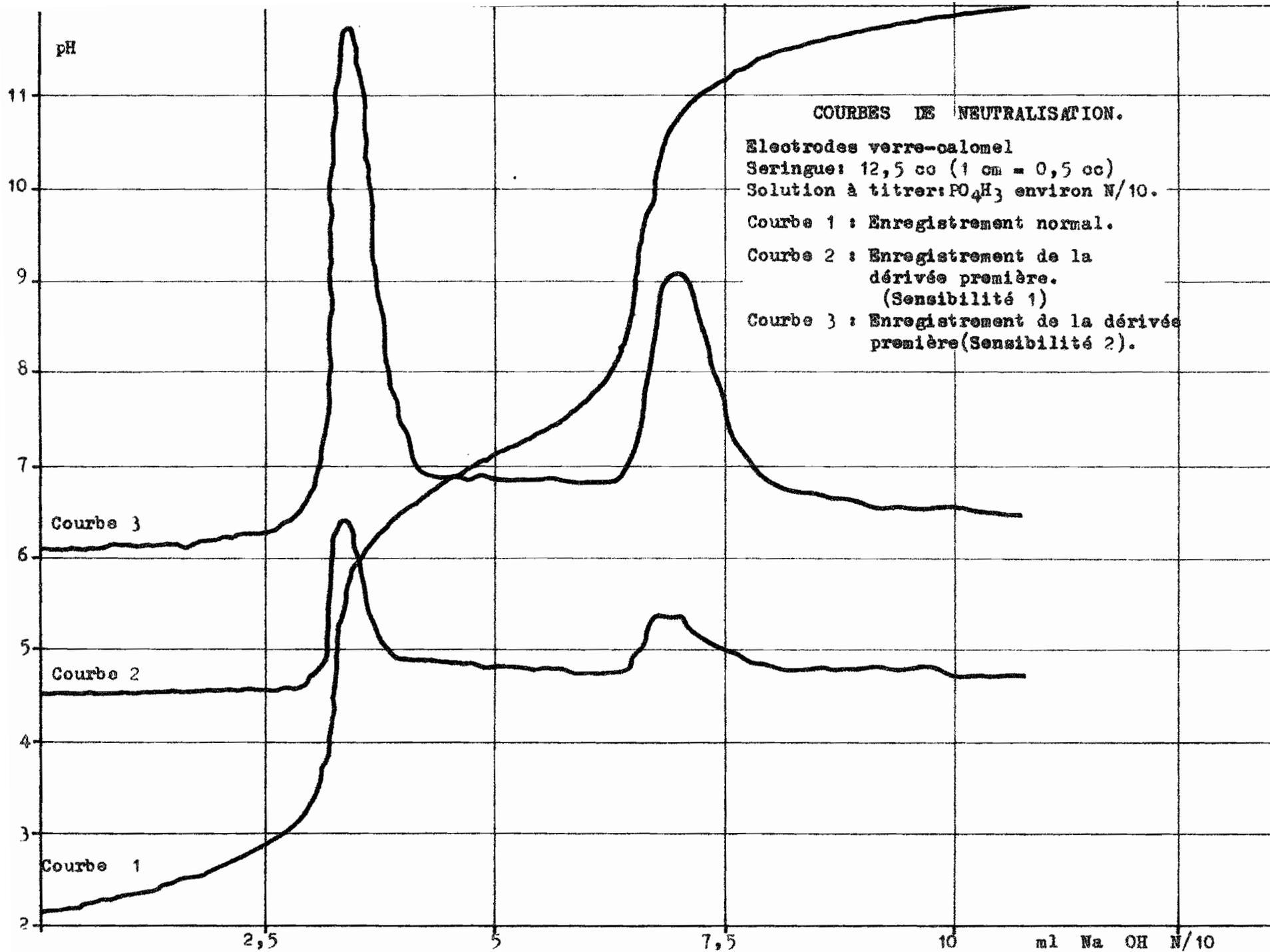


FIGURE I: Titrimétrie potentiométrique : Courbes de neutralisation.

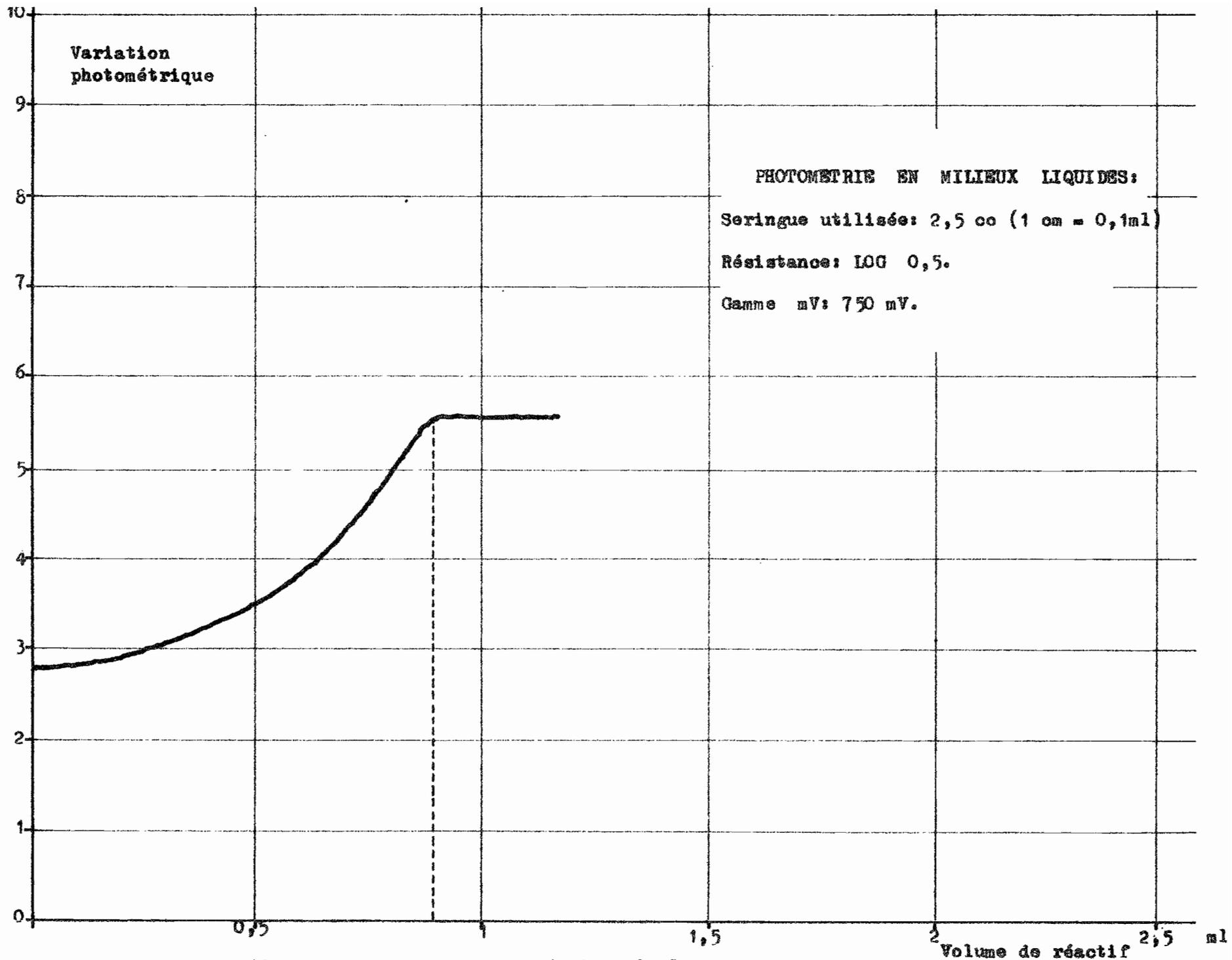


FIGURE II: Dosage complexométrique de Ca avec l'indicateur "calcon".

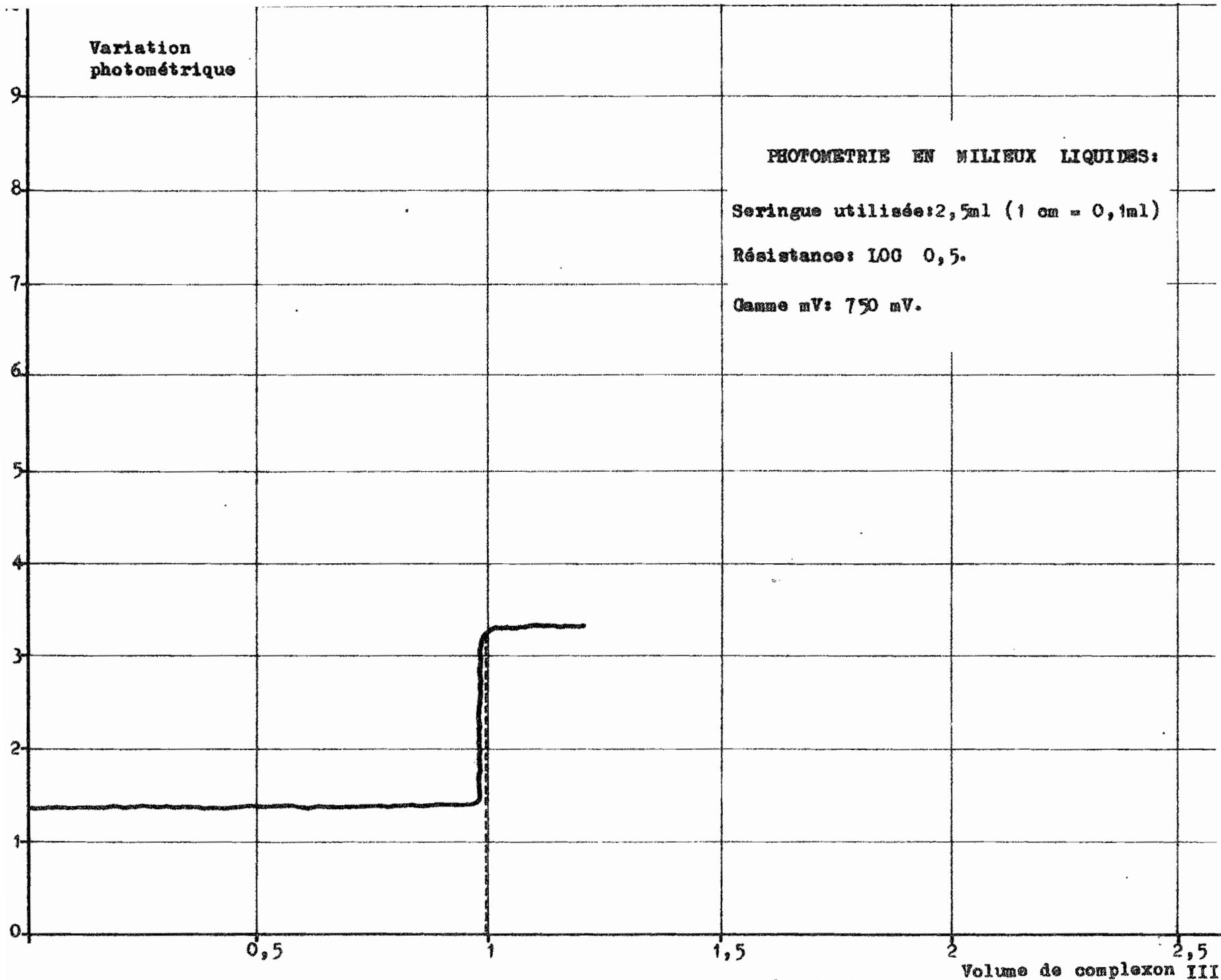


FIGURE III: Dosage complexométrique du Zn avec l'indicateur "noir ériochrome T".

simultanément sur le déplacement du style et la quantité de réactif fourni, permettent de situer avec beaucoup de précision l'instant du virage sur la courbe, et par suite la quantité de l'élément étudié se trouvant dans la solution.

12. LE SPECTROCOLORIMETRE JEAN ET CONSTANT :

12.1. PRESENTATION DE L'APPAREIL :

Basée sur les lois de l'absorption de la lumière, la spectrocolumétrie permet le dosage des solutions colorées. Celles-ci absorbent d'autant plus de lumière que le chemin parcouru par le flux lumineux est long (Loi de Lambert). D'autre part le coefficient d'absorption d'un faisceau de lumière monochromatique traversant une solution très diluée, est proportionnel à la concentration du composé dissous (Loi de Beer). Les bases théoriques de la spectrocolumétrie reposent sur la synthèse de ces deux lois: On obtient ainsi la loi de Beer - Lambert :

$$A = Kcl = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

A = densité optique (ou absorption): elle est égale au cologarithme de la transmission T

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) = - \log T \quad T = \frac{I}{I_0}$$

C = concentration en mg/ml du composé coloré

l = chemin optique (épaisseur de la cuve) en mm.

K = coefficient d'extinction

I₀ = intensité du faisceau lumineux incident

I = intensité du faisceau lumineux émergent

12.2. DESCRIPTION SOMMAIRE DU SPECTROCOLORIMETRE JEAN et CONSTANT :

Tout spectrocolumètre comprendra donc, en application des données théoriques que nous venons de rappeler :

- une source lumineuse (lumière blanche ou monochromatique) dont un système optique concentrera la lumière.

- un dispositif de mesure indiquant l'intensité I₀ de l'énergie lumineuse incidente

- un autre dispositif de mesure (le plus souvent des cellules photo-électriques) permettant d'obtenir l'intensité I de l'énergie lumineuse émergente, après la traversée des cuves transparentes à faces parallèles contenant les solutions colorées,

- un écran ou un monochromateur en vue de sélectionner les radiations composant la lumière incidente (prisme de verre, prisme de silice, réseaux).

Le spectrocromimètre Jean et Constant utilisé ici possède un monochromateur à prisme permettant une zone de mesure allant de 375nm à 1100nm (la bande passante étant comprise entre 1 et 5nm). Il est équipé de deux cellules et utilise une méthode de zéro en annulant le courant débité par la cellule qui est incorporée dans un circuit potentiométrique (le potentiomètre est alors gradué en transmission et absorption).

13. LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

13.1 - Principes généraux :

KIRCHHOFF a résumé les phénomènes d'absorption atomique par la règle suivante :

" Tout corps chimique est susceptible d'absorber les radiations spectrales qu'il peut émettre dans des conditions déterminées ".

Rappels théoriques :

Lorsqu'un électron se trouvant à un niveau d'énergie W_1 (correspondant à son orbite stationnaire n_1) reçoit un rayonnement comprenant des radiations de fréquence ν , il peut absorber un quantum $h\nu$ de l'énergie transportée par ces radiations et passer ainsi à l'état d'énergie W_2 défini par :

$$W_2 = W_1 + h\nu .$$

Ainsi les seules raies qui peuvent être absorbées par des atomes neutres sont celles qui, dans le processus d'émission, aboutissent au niveau d'énergie le plus bas (raies de résonance). Ainsi lorsqu'une radiation spectrale de fréquence donnée traverse une enceinte d'atomes, les phénomènes classiques de résonance s'accompagnent d'une absorption de la radiation incidente dont on observe une diminution de l'intensité : les atomes présentent en effet, un spectre d'absorption à leurs fréquences de résonance, tout à fait comparables aux bandes d'absorption caractéristiques des molécules traversées par un flux lumineux approprié.

On définit comme en spectrophotométrie d'absorption moléculaire, pour un atome donné, un coefficient d'absorption atomique K à partir de la relation :

$$I = I_0 \exp. (-KLC)$$

$$\text{ou } \text{Log } \frac{I_0}{I} = KLC.$$

I_0 est l'intensité de la radiation monochromatique incidente ayant même fréquence que la raie d'absorption mesurée.

I intensité de cette radiation après traversée de l'enceinte d'atomes de concentration C et d'épaisseur L .

K coefficient d'absorption atomique.

Si l'on introduit par pulvérisation dans une flamme de température fixe une solution d'un sel métallique donné, il se produit un équilibre entre : le nombre d'atomes N_0 restant à l'état fondamental d'énergie $E_0 = 0$ responsable de l'absorption atomique, et le nombre d'atomes N_j parvenus à l'état de première excitation J d'énergie E_j . Le nombre total d'atomes N dans la flamme sera donc la somme :

$$N = N_0 + N_j.$$

Après ce rappel rapide des bases théoriques de la spectrophotométrie d'absorption atomique, nous allons décrire les différents éléments constituant l'ensemble de l'appareillage, avant d'exposer des interactions et les conditions de travail que nous avons adoptées pour le dosage du Calcium, du Magnésium, du Cuivre et du Zinc .

13.2. - Les Appareils :

Les appareils nécessaires à la mise en route de la spectrophotométrie d'absorption atomique sont les suivants :

- Une source d'émission : émettant une radiation contenant la raie de résonance de l'élément dosé (lampe à cathode creuse le plus souvent).
- Une source d'atomisation : atomiseur et brûleur.
- Un appareil dispersif : pour isoler la raie de résonance (monochromateur à prisme ou à réseau).
- Un détecteur de radiation : suivi d'un amplificateur. Ce détecteur est réglé sur la fréquence de la source d'émission de façon à n'enregistrer que le flux de la lampe à cathode creuse à l'exclusion des radiations émises par la flamme.
- un appareil de mesure (galvanomètre), détectant les variations d'énergie. Il est utile de joindre à cet ensemble :
- un distributeur automatique d'échantillons qui assure un temps de vaporisation constant dans la source d'atomisation.
- un enregistreur graphique remplaçant le galvanomètre de mesure permettant une exploitation plus aisée des résultats.

a) La source d'émission :

On utilise classiquement une lampe à cathode creuse émettant le spectre de l'élément à analyser. Le courant d'alimentation doit être déterminé pour obtenir la meilleure sensibilité possible (variable suivant les éléments).

Cette source d'émission se compose essentiellement :

- d'une enceinte contenant un gaz inerte (argon, néon etc...),
- d'une anode métallique,
- d'une cathode creuse en forme de cylindre disposée dans l'axe de la flamme.

En créant une différence de potentiel entre ces deux électrodes, une décharge se produit et se concentre à l'intérieur de la cathode.

Les ions de gaz inerte en bombardant la cathode produisent une éjection des atomes du métal.

Ceux-ci sont alors excités par collision avec les atomes du gaz et émettent alors un rayonnement spectral d'intensité connue.

Il y a lieu de "moduler" ce rayonnement afin que le détecteur de radiation, placé après la flamme, ne puisse recevoir que le "signal modulé" de la lampe seule, en annulant les phénomènes parasites dont les différentes flammes sont le siège. Cette modulation se fait soit mécaniquement (colli-
nateur, obturateur tournant, etc...), soit électriquement (40 à 400 cycles/seconde).

b) La source d'atomisation :

La flamme a pour but en absorption atomique de dissocier les molécules et d'amener l'élément à son état atomique : une flamme air-acétylène convient donc pour la plupart des éléments (notamment le fer, le magnésium, le calcium).

Toutefois, il faut faire appel, pour dissocier des oxydes réfractaires, et atomiser certains sels métalliques, à des flammes de hautes températures et très réductrices, comme la flamme protoxyde d'azote-acétylène (c'est le cas pour l'aluminium).

Le rayon spectral va traverser la flamme, et il convient, pour obtenir une absorption significative que ce trajet soit suffisamment long d'où l'utilisation d'un brûleur laminaire. La solution à analyser est réduite en brouillard dans une chambre de vaporisation et introduite dans la flamme à un débit constant. Le temps de vaporisation est de 20 s dans la solution et 20 s. dans l'eau bipermutée.

c) Appareil dispersif :

C'est un monochromateur qui permet, grâce à un prisme ou à un réseau, l'isolement des différentes longueurs d'onde du rayonnement après la traversée de la flamme.

d) Nature des résultats :

Le détecteur (photomultiplicateur d'électrons) convertit les variations d'énergie lumineuse en variations de courant électrique. Celui-ci est amplifié et repris par un galvanomètre ou un enregistreur graphique.

13.3. - Le problème des interactions en absorption atomique :

Il y a lieu de parler brièvement, bien que ce ne soit pas notre propos, des interférences en absorption atomique, car elles constituent le principal inconvénient de la méthode : ce sont les phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans la flamme et qui modifient l'absorbance de l'élément dosé, soit par inhibition, soit par exhaltation.

Ces interactions se manifestent de deux façons et ont deux origines : spectrales ou chimiques.

a) Les interactions d'ordre physique :

Elles sont dues essentiellement à la présence d'un élément ayant une raie voisine de la raie de résonance de l'élément à doser. On peut mentionner aussi le fond de flamme (absorption produite par la flamme avec l'eau de rinçage), et le fond continu (absorption d'autres éléments présents dans la solution). On remédie à ces interférences par un spectre de résonance intense et modulé, en réduisant l'ouverture de la fente, en adoptant un monochromateur à réseau, etc...

b) Les interactions d'ordre chimique :

Plus importantes et surtout plus délicates à réduire sont les interactions chimiques. Nous ne nous étendrons pas sur ce sujet qui fait actuellement l'objet de différentes études et, qui a une grande importance dans la détermination et le dosage des éléments à l'état de trace.

On réduit ces interactions chimiques de deux façons :

- en additionnant un mélange tampon,
- en choisissant une flamme plus chaude.

Prenons le cas du calcium : en présence de silicium ou d'aluminium, le calcium forme une combinaison stable réfractaire à la dissociation thermique. Le pourcentage d'atomes libres de calcium sera donc réduit dans le flamme et de ce fait l'absorption moins grande. Pour corriger cette interaction du silicium et de l'aluminium sur le calcium, on utilise le lanthane qui est un élément dont la combinaison avec l'élément interférant est plus stable qu'avec l'élément dosé: le silicate de lanthane, dans cet exemple précis, est plus stable que le silicate de calcium, et va se former en libérant ainsi le calcium. Le strontium aussi sera utilisé dans d'autres cas comme tampon spectral, stabilisant les équilibres thermo-chimiques dans les solutions d'analyse et d'étalonnage.

Enfin, on peut agir sur ces interactions chimiques par l'emploi de flammes plus chaudes. Ainsi la flamme protoxyde d'azote-acétylène convient parfaitement pour la détermination de l'aluminium dans les solutions étudiées ici : elle permet une atomisation sensible de l'aluminium grâce à sa haute température (3.000° environ).

13.4. Le Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN - ELMER 290 :

Les caractéristiques principales peuvent se résumer ainsi :

- Monochromateur :

domaine de longueur d'onde : 2000 nm à 7700 nm. système à réseau de type Littrow, à 1800 traits/mm, réglable en résolution de 2,7nm à 20 nm.

- Photomètre :

Systeme à simple faisceau à courant alternatif, modulé électro-
niquement.

- Lecture : faite linéairement sur un galvanomètre et sur un enre-
gistrateur graphique extérieur

- Brûleur :

atomiseur réglable.

pré-mélange des gaz

flamme air/acétylène ou acétylène/protoxyde d'azote.

CHAPITRE II

LES MILIEUX NATURELS ETUDIES

21. Les Sols de Casamance :

Ce sont essentiellement des sols de Casamance (au sud du Sénégal) qui ont fait l'objet de notre travail et qui nous permis d'étudier le calcium et le Magnésium (en tant que bases échangeables) et la somme Ca+Mg, le titane, le manganèse et les sulfates (dans les eaux et extraits de sols).

21.1 Les Sols rouges de SEFA -

Les sols totaux cités dans cette étude proviennent de deux profils A et B prélevés en Casamance, et définis comme suit par CHAUVEL et FAUCK :

Profil A :

- Localisation géographique : Long. 15°34'20" - Lat. 12°50'30"
Plateau de Salikénié (Province de Casamance)
- Description pédologique :
Classe des sols ferrallitiques -
Sous-classe: faiblement désaturés
Groupe : appauvri
Sous-groupe : modal
Famille : sur matériau argilo-sableux profond
du Continental Terminal.

- Les deux échantillons étudiés (CA 424 et CA 426) ont été prélevés respectivement à 4 et 5 mètres de profondeur dans un même niveau très homogène :

Couleur rouge (10YR 5/8)- Texture argilo-sableuse -
Structure fragmentaire, peu nette, polyédrique grossière
à sous-structure polyédrique moyenne. Volume des vides
faible entre les agrégats dont les pores sont nombreux,
fins et très fins. Consistance semi-rigide.

Profil B :

- Localisation géographique : Long. 15°34'10" - Lat. 12°30'50"
Bordure du plateau de Salikénié (Province de Casamance)
- L'échantillon CA 453, prélevé à 3,5 mètres, présente sensiblement les mêmes caractéristiques que CA 424 et CA 426, ainsi que l'ensemble du profil dont la description pédologique est analogue.

21.2 - Sol Hydromorphe à pseudo-gley : Profil MB 32 (TOBIAS)

- Localisation géographique : 12°45'30" Latitude N
16°20'35" Longitude W

Sur le piste BALINGORE-PAKAO (3400 m de Balingore 800 m de Pakao)
- Situation : dans un bas fond plat à 100 m d'un marigot en eau

- Végétation : rizière - bosquets de palmiers.
- Description :
 - 0-40cm : gris foncé, humide dès la surface; texture sablo-argileuse, nombreux canicules ocres ou rouilles;
- MB 321. Structure inappréciable (humide); porosité tubulaire bien développée. Cet horizon compact et argileux est maintenu à la base par un important réseau de racines horizontales.
- MB 322 Le reste du profil est éboulé.

à partir de 40cm : Teinte très hétérogène, bariolé de jaune, d'ocre
MB 323 de rouille, gris bleuté; sableux, peu argileux; bouillant; très humide.
80 cm : la nappe affleure (nappe d'eau libre).

Observations : Profil difficile à observer en dessous de 40cm
Salure non décelable au goût.

Conclusion : Sol hydromorphe à pseudo-gley d'ensemble.

22. Les Roches Saines du Sénégal-Oriental :

Ces roches de nature très différentes : granite alcalin (Kb3~~x~~), granodiorite (A5~~x~~) et amphibolite (M1~~x~~) ont été utilisées pour la mise au point du dosage du Titane et du Manganèse.

Numéro de l'échantillon : Kb3~~x~~

- Localisation géographique :
Long W 12°03'20" - Lat. N 14°05'45"
Sénégal-Oriental, département de BAKEL, arrondissement de Bellé.
Rive droite de la Felémé, à 500 m à l'Est du village de KENIEBA.

- Description pétrographique :

Granite leucocrate alcalin à plagioclases peu abondants. Les minéraux colorés sont essentiellement de la biotite et de la chlorite. Les minéraux blancs, de petite taille, sont situés surtout dans le pôle plagioclases (séricite).

- Composition chimique totale : (analyses fournies par le CRPG Nancy).

SiO₂ : 74,00 - Al₂O₃ : 13,10 - Fe₂O₃ : 1,69 - MnO : 0,03
MgO : 0,30 - CaO : 1,29 - Na₂O : 3,92 - K₂O : 4,27
TiO₂ : 0,14 - Perte au feu : 0,64

Numéro de l'échantillon : A 5^æ

- Localisation géographique :
Long. W 12° 10' 35" - Lat. N 13° 46' 35"
Sénégal-Oriental, département de BAKEL, arrondissement de Bellé.
Rive gauche de la Falémé à 2.000 m au SSW du village d'Allinguel.
- Description pétrographique :
Enclave dans le massif alcalin d'Allinguel, à composition de granodiorite à biotite, hornblende et pyroxène.
- Composition chimique totale : (analyses fournies par le CRPG-Nancy)
SiO₂ : 59,60 - Al₂O₃ : 14,60 - Fe₂O₃ : 7,06 - MnO : 0,11 -
MgO : 3,97 - CaO : 5,12 - Na₂O : 3,48 - K₂O : 3,43 -
TiO₂ : 0,79 - perte au feu : 0,58

Numéro de l'échantillon : M 1^æ

- Localisation géographique :
Long. 12° 04' 10" - Lat. 13° 11' 00"
Région de MAKO (Sénégal-Oriental)
- Description pétrographique :
Amphibolite (structure ophitique)
70 % Hornblendes vertes (100 à 500 microns) associées à sulfures et oxydes (transformation en épidotes et quartz)
10 % Epidotes incluses dans les hornblendes
15 % Plagioclases presque tous transformés en quartz + épidotes + séricite, soit en baguettes, soit en cristaux trappus xénomorphes.
5 % Quartz.
- Composition chimique totale : (Analyses fournies par le CRPG-Nancy)
SiO₂ : 48,40 - Al₂O₃ : 13,15 - Fe₂O₃ : 15,20 - MnO : 0,21 -
MgO : 7,11 - CaO : 9,88 - Na₂O : 2,37 - K₂O : 0,34 -
TiO₂ : 1,01 - Perte au feu : 1,19

23. Les gisements métalliques :

- Les minéralisations en carbonates de cuivre d'Allinguel (n° des échantillons A5 IA, A5 IIA, A5 IB, A5 IIB). Elles se situent dans une "enclave dioritique du massif alcalin d'Allinguel". BLOT (1970) la définit comme ayant une composition de granodiorite à biotite, hornblende et pyroxène. Dans le puits A5, foncé sur l'arène de diorite de l'enclave, deux niveaux minéralisés indurés ont été rencontrés sur les 6,50 m du puits. Ce sont les niveaux I et II étudiés ici.

- Le Titane a été dosé aussi dans une ilménite de Sierra-Léone et dans les sables titanifères de la région du Sine-Saloum (Sénégal).

- Le Manganèse a été envisagé dans un minerai de manganèse de TAMBAO (Haute Volta)

- Le Chrome a été étudié dans un échantillon de chromite de GABOU (Sénégal) reconnue comme faisant partie du complexe Vulcano-Sédimentaire basique (J.P. BASSOT), ou série de BAKEL (postérieure au Birrimien et antérieure au Gothlandien moyen (BLOT et al. 1970).

- Le zinc, enfin, a fait l'objet de déterminations dans un minerai de zinc provenant des massifs granitiques du Sénégal-Oriental, et guinéo-maliens.

24. RAPPEL DES TRAITEMENTS PRELIMINAIRES :

Avant de décrire les méthodes que nous avons adoptées ici, et d'exposer les résultats obtenus à l'aide du Titromatic, il convient de rappeler brièvement les opérations effectuées sur les échantillons de sols et de roches fournies au laboratoire. L'ensemble de ces traitements s'inscrit dans le cadre d'une analyse totale des éléments majeurs composants ces milieux naturels :

SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , TiO_2 , MnO_2 , P_2O_5 , H_2O^+ , H_2O^- .
Nous avons résumé sous forme d'un organigramme le protocole de dosage établi. (Voir tableau page 22)

24.1 Broyages et tamisages

- Matériaux meubles : une fois séchés à l'air et homogénéisés, ils sont tamisés sur tamis 2 mm, broyés et amenés à une granulométrie fine, de façon à ce que la prise initiale soit entièrement passée à travers le tamis 0,2 mm.

- Roches compactes ou peu altérées : après séchage à l'air l'échantillon est concassé, puis broyé, après quartage et homogénéisation dans un broyeur mécanique à billes de carbure de tungstène, jusqu'à l'obtention d'une granulométrie de 0,1 mm.

ORGANIGRAMME GENERAL DE L'ANALYSE TOTALE

E C H A N T I L L O N

Sol, roche saine, roche altérée, produits d'altération.

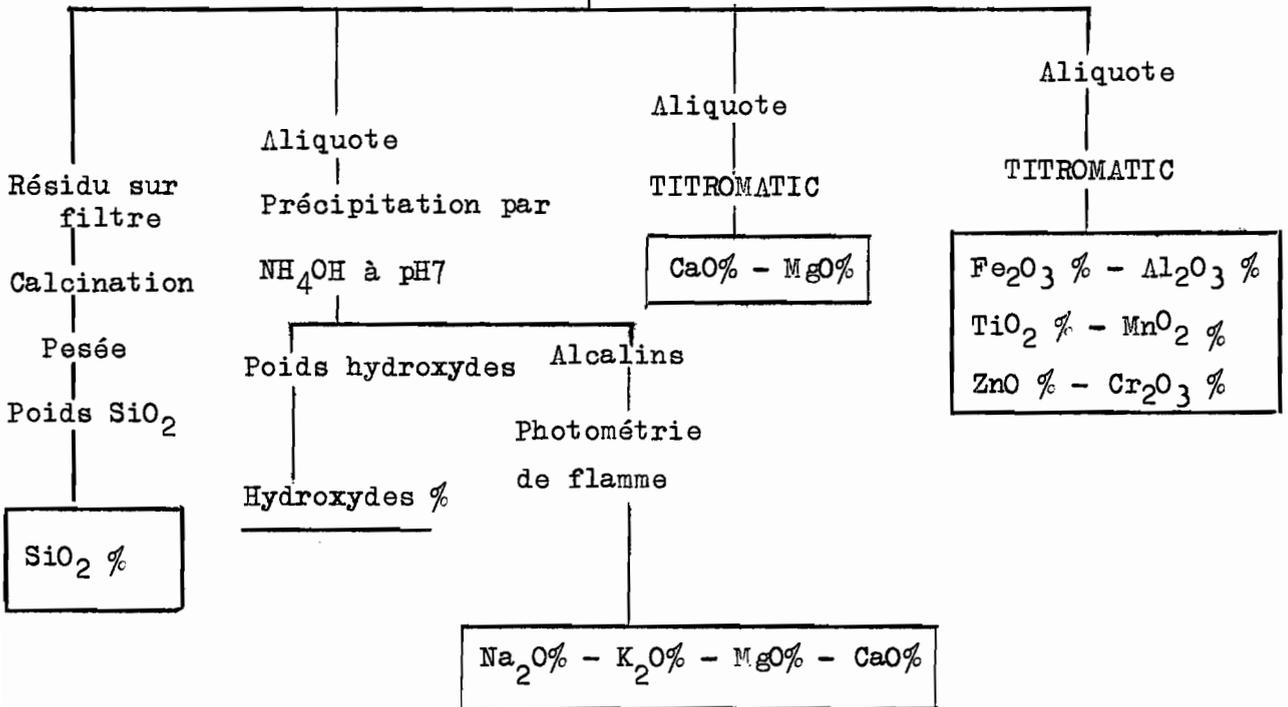
ATTAQUE TRIACIDE
HCl, SO₄H₂, NO₃H.

FUSION ALCALINE
CO₃Na₂

ATTAQUE SULFO-FLUORHYDRIQUE
SO₄H₂, FH.

Reprise en milieu chlorhydrique

Filtration



24.2 Humidité et perte au feu :

Le passage systématique des échantillons séchés à l'air, dans l'étuve permet de déterminer le taux d'humidité (eau d'imprégnation et eau interstitielle, soit H_2O^+).

On détermine globalement par calcination à $1.000^{\circ}C$ dans un four à mouffle, le gaz carbonique, la matière organique totale, les sulfures, les chlorures, et l'eau de constitution: la perte de poids ainsi décelée figure la "perte au feu", soit H_2O^+ .

24.3 Mises en solutions :

Il est inutile de reprendre ici la description détaillée des diverses mises en solution, déjà maintes fois décrites dans l'autres ouvrages et largement utilisées dans les laboratoires. Nous nous bornerons donc à les citer pour mémoire, en priant le lecteur de se reporter aux références bibliographiques citées à la fin de ce travail, pour plus amples détails.

Nous avons mis en oeuvre :

- l'attaque aux trois acides, essentiellement pour des sédiments très évolués (sols, fractions granulométriques fines etc...). Deux attaques nitro-sulfo-chlorhydriques permettent de doser pondéralement la silice totale, et dans le filtrat, dont on sépare les hydroxydes de fer et d'aluminium par précipitation à l'ammoniaque à pH 7, on détermine les autres éléments majeurs par le Titromatic et par photométrie de flamme.

- la fusion alcaline au carbonate de sodium, surtout employée pour les roches saines et peu altérées, suivie d'une reprise en milieu chlorhydrique,

- l'attaque sulfo-fluorhydrique, permettant d'obtenir la silice par différence.

C H A P I T R E I I I :

LES DOSAGES MIS EN OEUVRE

31. Le Calcium le Magnésium et la somme (Ca+Mg) dans les sols

On utilise la méthode classique par percolation à l'acétate d'ammonium : le déplacement et l'extraction des bases échangeables dans le sol se réalise aisément avec une solution neutre d'acétate d'ammonium dans l'eau au pH = 7,00

- Mode d'extraction :

Une quantité suffisante de sol (20 grammes) est introduite dans un bécher de 250 ml. On y ajoute 100 ml de la solution d'acétate d'ammonium tamponnée au pH = 7,0, et on laisse en contact pendant 24 heures. Après filtration dans des fioles de 250 ml, répéter le lavage d'extraction jusqu'à l'obtention du volume de 250 ml - homogénéiser.

- Réactifs :

La préparation de la solution d'acétate d'ammonium peut être menée de deux façons :

- soit en faisant dissoudre 770 grammes d'acétate d'ammonium pur et séché à l'air dans 10 litres d'eau

- soit en additionnant :

Acide acétique 60 ml
Ammoniaque (22° Bé) 83 ml
Ammoniaque (25° Bé) 76 ml

Compléter à 1 litre avec de l'eau distillée. Il importe surtout, dans les deux cas, que cette solution soit tamponnée au pH = 7,00 avec précision, en ajoutant quelques gouttes soit d'acide acétique, soit d'ammoniaque

- Matériel :

Béchers 250 ml FB.
Entonnoirs (diamètre 7 cm)
Papier filtre (rouge) diamètre 12,5 cm
Fioles jaugées 250 ml
Agitateur en verre
Verres de montre de diamètre 7,5 cm et 10 cm

311. Dosage de Ca, Mg, et somme (Ca+Mg) par complexométrie au Titromatic

311.1 - Principe du dosage :

La complexométrie est basée sur l'utilisation d'un réactif qui élimine certains ions (alcalino-terreux ou métaux) d'une solution en les bloquant dans un complexe. La disparition des ions considérés est mise en évidence par le virage d'un indicateur coloré.

Un virage net et précis est conditionné par :

- une bonne fixation préalable du pH.
- l'utilisation d'un complexant spécifique pour bloquer les ions gênants (cyanure de potassium, ou triéthanolamine)

311.2 - Matériel et Réactifs utilisés :

a/ Matériel :

- Bêchers de 100 ml FB
- Bêchers de 40 ml (spécialement adaptés au Titromatic)
- Barreaux magnétiques.
- pipettes de 1 ml à 50 ml (pipettes-étalons)
- éprouvettes de 25 ml
- pH mètre.

b/ Les réactifs :

- Solution N/10 de complexon III : dissoudre dans un litre d'eau distillée 18,605 g. d'E.D.T.A. (sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra-acétique)

- Solution 0,02 N de nitrate de Magnésium : dissoudre 2,564 g de $(NO)_2 Mg \cdot 6 H_2O$ dans un litre d'eau.

- Indicateur coloré : Noir ériochrome : dissoudre 0,2 g. de noir ériochrome dans 10 ml de triéthanolamine . Compléter et jauger dans une fiole de 100 ml avec de l'alcool méthylique

- Solution de cyanure de potassium à 1%
- Tampon pH : 10,1

dissoudre 67,5 g. de chlorure d'ammonium dans 370 ml d'ammoniaque pure, et compléter à un litre avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée.

311.3 - Mode opératoire :

- Prélever 1 à 12 ml de solution de nitrate de magnésium à 0,02 N et les introduire dans le bêcher de 40 ml utilisé pour le titrage

- Ajouter environ 10 ml d'eau distillée
- Additionner ensuite 10 ml de tampon à pH 10,1
et deux gouttes d'indicateur noir ériochrome

- Titrer immédiatement à l'aide du complexon III N/10.

- Procéder de façon identique pour les échantillons : toutefois il convient d'adapter la prise d'essai à la teneur probable en $Ca+Mg$ dans l'échantillon de façon à se situer dans la gamme de concentrations utiles

311.4 - Conditions d'utilisation et réglages du TITROMATIC :

Etalonnage Mg⁺⁺N/50 : (Figure IV)

Cadrage : 100
Tarage : 795 à 1000
Sensibilité : 750 mV
Amortissement : 10
Vitesse : 3
Ouverture du diaphragme : 9
Filtre rouge : 630 nm
Résistance de référence : LOG 0,5
Volume de la seringue : 2,5 ml
Combiné III : 17

Etalonnage Ca⁺⁺N/50 (Figure V)

Cadrage : 100
Tarage : 795 - 1000
Sensibilité : 760 mV
Amortissement : 10
Vitesse : 2 à 3
Ouverture du diaphragme : 9
Filtre rouge : 630 nm
Résistance de référence : LOG 0,5
Volume de la seringue : 2,5 ml

Etalonnage Ca⁺⁺ + Mg⁺⁺ (Figure VI)

Cadrage : 100
Tarage : 790 à 1000
Sensibilité : 750 mV
Amortissement : 10
Vitesse : 3
Combiné III : 17
Diaphragme : 9
Filtre : 630 nm
Résistance de référence : LOG 0,5
Volume de la seringue : 2,5 ml

Remarque : Dosage direct du Calcium par complexométrie.

Il est possible de doser directement au Titromatic, le calcium en utilisant le complexon III et, comme indicateur, le calcon qui admet pour formule : $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N} : \text{NC}_{10}\text{H}_5(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$.

- Réactifs utilisés :

Solution N/10 de complexon III (E.D.T.A)

Solution à N/50 (=0,02N) de carbonate de calcium :

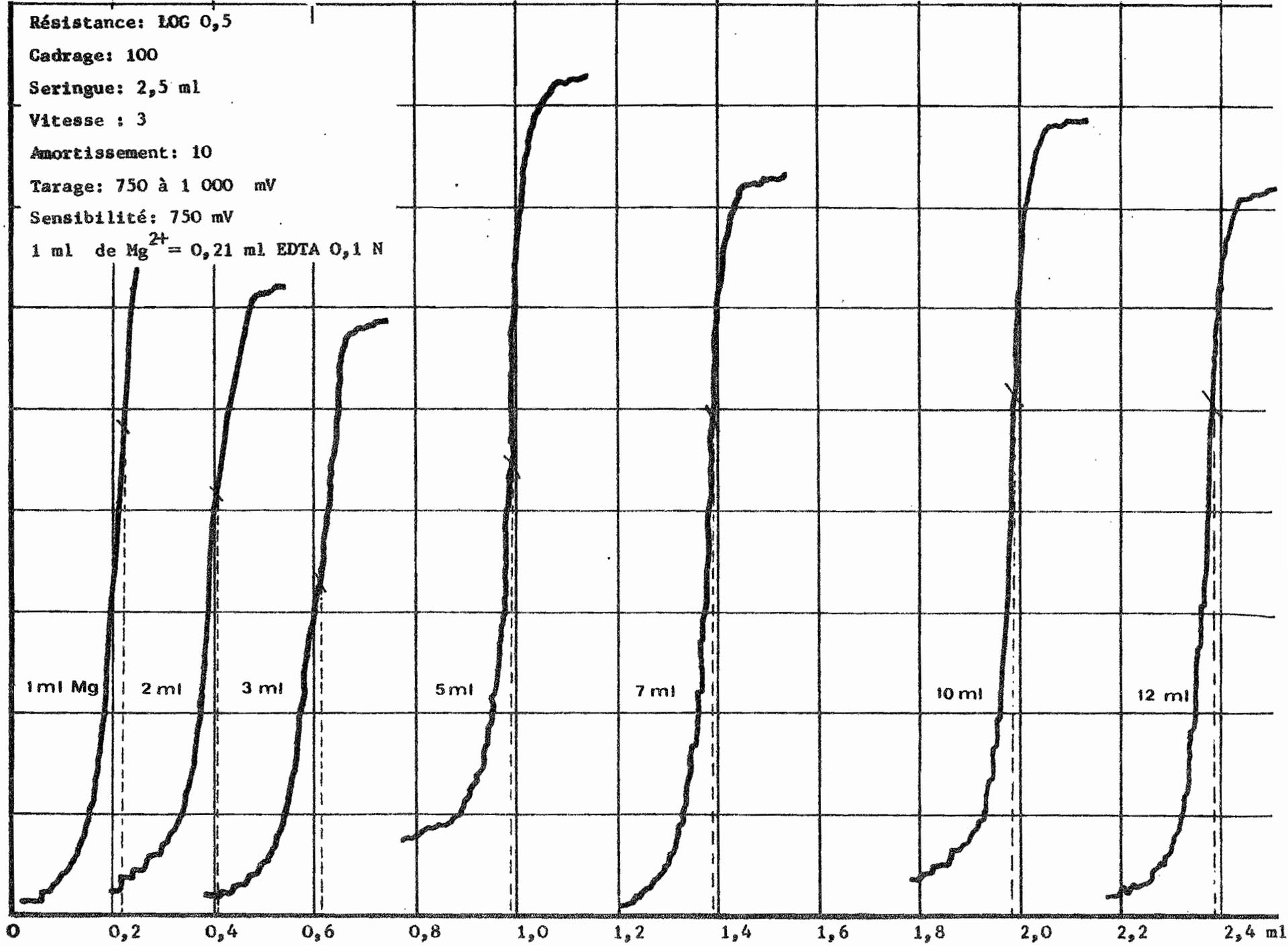


FIGURE IV: Etalonnage du Magnésium N/50 Par le Complexon III 0,1 N

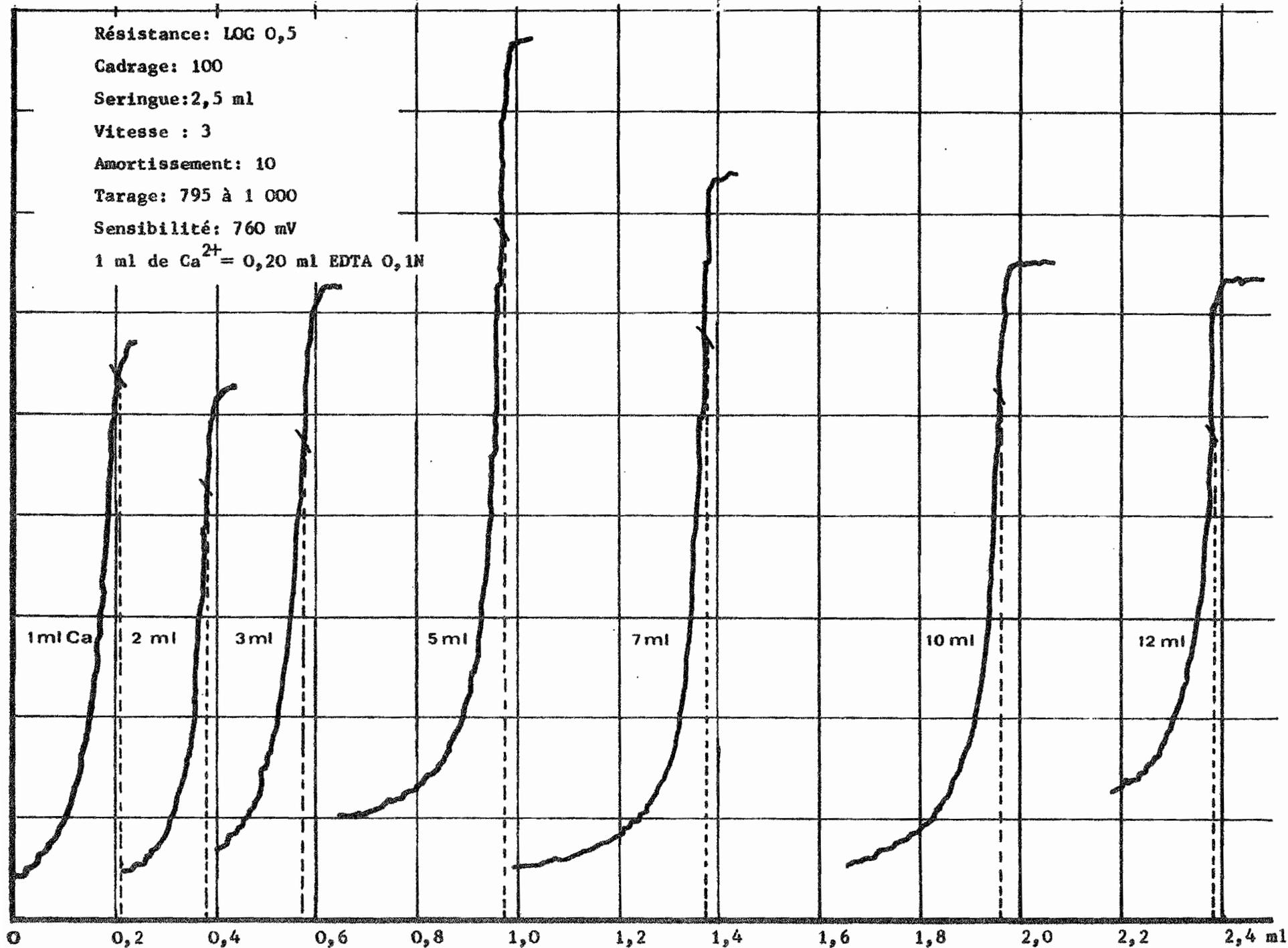


FIGURE V: Etalonnage du Calcium N/50 par le Complexon III 0,102 N

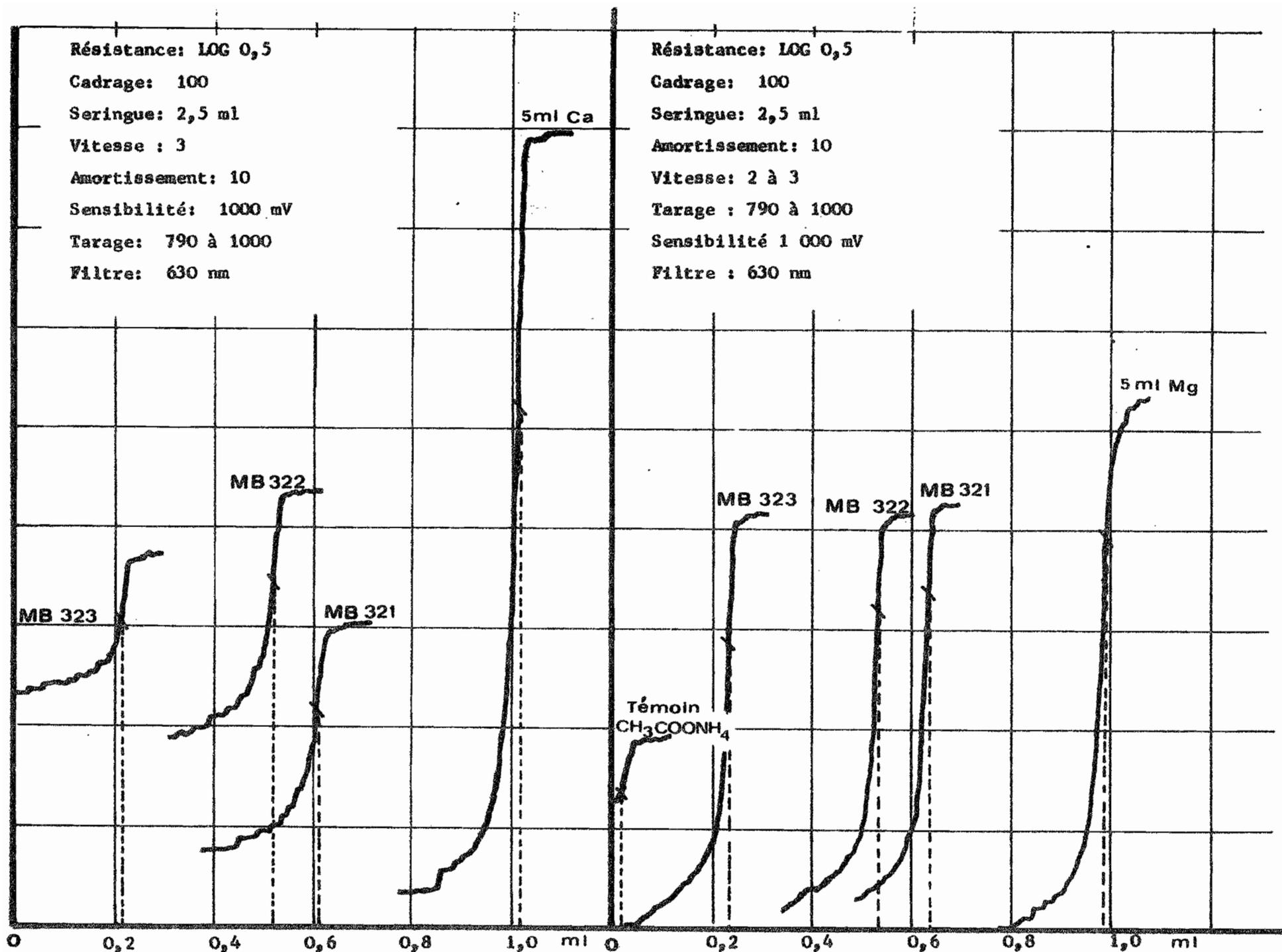


FIGURE VI: Dosage des bases échangeables dans les sols: détermination de Ca^{2+} et de la somme (Ca + Mg)

dissoudre 1,001 g de carbonate dans un litre d'eau. Solution de soude 2 N : soit 80 g de Na OH dans un litre d'eau

Indicateur "calcon" :

Dissoudre 0,2g de calcon dans 100 ml d'alcool méthylique
- Solution de cyanure de potassium (CNK à 1%).

- Mode opératoire :

Introduire 1 à 10 ml de solution de carbonate de calcium dans les béchers de 40 ml. Ajouter quelques ml d'eau distillée, puis environ une douzaine de gouttes de solution de Na OH 2N et neuf gouttes d'indicateur "calcon"

Titrer immédiatement avec le complexon III N/10. Après passage de la gamme d'étalonnage, on procède au dosage du Ca^{2+} dans les échantillons, en ajoutant 8 ml de cyanure de potassium, et en ayant soin de situer la teneur dans la série des étalons.

31.2 Dosage de Ca et Mg par spectrophotométrie d'absorption atomique :

Les conditions de travail adoptées pour le spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN - ELMER 290 sont les suivantes :

- Détermination du Calcium :

Lampe à cathode creuse Ca - Mg
Courant de lampe : 5mA - Flamme air-acétylène
Brûleur laminaire en position basse
Amortissement : 4 - Ouverture de fente : 7 A.
Longueur d'onde : 4227 Å - Expansion : 3/4
Concentrations utiles : 1 à 10 μ /cc

- Détermination du Magnésium :

Lampe à cathode creuse Ca-Mg
Courant de lampe : 5 m A - Flamme air-acétylène
Brûleur laminaire en position basse.
Amortissement : 3 - Ouverture de la fente : 7 A.
Longueur d'onde : 2852 Å - Expansion nulle
Concentrations utiles : 0,2 à 2 μ /cc

32 - Le Cuivre dans les minéralisations carbonatées :

Parmi les problèmes métallogéniques, géologique et géochimiques se posant au Sénégal Oriental, dans le domaine des métaux non ferreux, le cuivre tient une place prépondérante. Élément très chalcophile (c'est-à-dire présentant une grande affinité pour le soufre) il accompagne surtout la formation de sulfures (chalcopyrite, covellite, bornite), et entre à l'état ionique dans des minéraux tels que les pyroxènes, amphiboles, olivine, biotite qui s'accrochent aisément au rayon ionique du cuivre, ($\text{Cu}^{2+} = 0,83$.)

Dans la zone d'altération superficielle (zone d'oxydation), il conduira à la formation de Cu_2O , de sulfates et de phosphates, et surtout carbonates du type :

malachite : $\text{Cu}_2 \text{CO}_3 (\text{OH})_2$, azurite $\text{Cu}_3 (\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2$. Il apparaît essentiellement sous cette forme, associé au baryum, dans le minerai, exceptionnellement riche, que nous avons choisi ici pour notre mise au point méthodologique.

32.1 - Dosage du Cuivre par colorimétrie au Titromatic : Figures VII et VIII

321.1 - Principe du dosage.

L'échantillon de minerai de cuivre est mis en solution par fusion alcaline à l'aide du mélange carbonate de sodium-carbonate de potassium en quantités égales et par reprise à l'acide nitrique.

Après filtration, lavage et volumentation, le cuivre est dosé sur une prise aliquote par colorimétrie sous forme de l'ion complexe cuprité-tramine $\text{Cu} (\text{NH}_3)_4^{2+}$ bleu, en milieu ammoniacal concentré. La coloration atteint son équilibre au bout de deux heures.

321.2 - Matériel et réactifs utilisés.

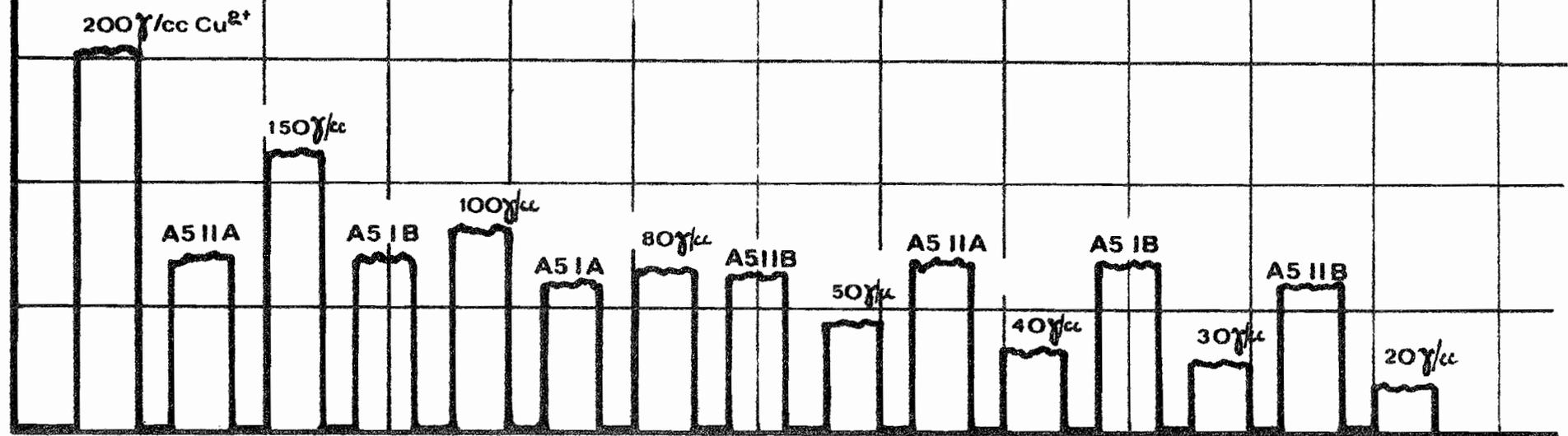
a) Matériel

- Bêchers de 100ml (FH), 250ml (FB), 400ml (FB)
- Fioles de 1000ml, 500ml, 100ml.
- Pipettes étalons de 1ml, 2ml, 5ml, 10ml, 20ml.
- Filtres bande rouge (filtration rapide)
- Entonnoirs \varnothing 70mm
- Balance Mettler, précision 1/10mg

b) Réactifs .

- Ammoniaque RP $d=0,92$ pour analyses
- Cuivre en copeaux
- Acide nitrique concentré $d=1,33$ pour analyses
- Solution étalon de Cuivre à 1000 mg/ml :
- Nettoyer quelques copeaux de cuivre dans l'acide nitrique

Résistance: LIS
Amortissement: 10
Vitesse: 7
Sensibilité: 850 mV
Cadrage: 97
Fente d'entrée: 6
Filtre: 590 nm
Combiné III: 19



0

FIGURE VII: Dosage colorimétrique du Cuivre: Etalons et échantillons (carbonates de Cu d'Allinguel).

Variation
photométrique

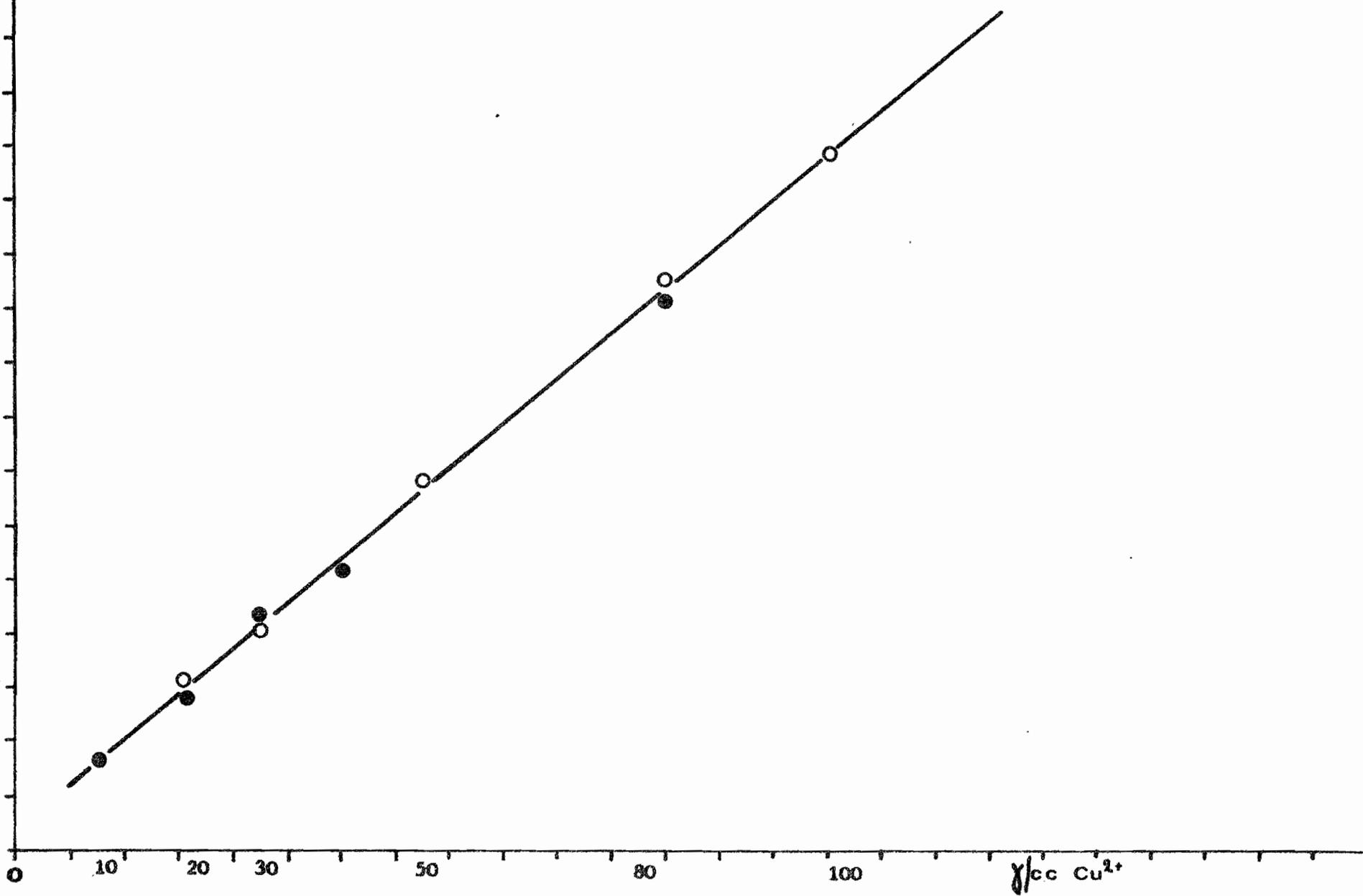


FIGURE VIII: Dosage colorimétrique du Cuivre: Courbe d'étalonnage.

dilué au 1/10, laver à l'eau distillée, sécher à l'étuve.

- Peser très exactement 1,000 g de cuivre
- Dissoudre avec 50ml d'acide nitrique concentré dans un bécher de 250 ml
- Verser doucement dans 250 ml d'eau distillée (bécher de 400 ml) et bien rincer à la pissette.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml
- Volumer exactement avec de l'eau distillée
- Agiter et homogénéiser soigneusement.

321.3 - Mode Opératoire :

- Prélever une aliquote de 20ml de la solution provenant de la fusion alcaline
- Placer la prise dans un bécher de 100 ml (PH)
- Additionner environ 30ml d'ammoniaque concentré.

Le cuivre est transformé en un premier stade en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui précipite, puis est redissous immédiatement sous forme complexe dans l'excès d'ammoniaque en donnant une coloration bleue. Les hydroxydes métalliques, principalement $\text{Fe}(\text{OH})_3$ restent sous forme de précipités insolubles.

- Filtrer sur filtre rouge (filtration rapide) dans une fiole de 100 ml.

- Laver deux fois avec 20 ml d'ammoniaque concentré
- Volumer exactement avec de l'eau distillée.

La coloration atteint son équilibre au bout de deux heures

- Doser colorimétriquement
- Préparer une gamme étalon à partir de la solution à 1000 mg par ml de Cu^{2+}

Préparation de la gamme-étalon :

Faire une gamme étalon de 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150 mg/ml de cuivre II

- Prélever dans la fiole de solution à 1000 mg/ml de Cu^{2+} des prises de 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15 ml

- Les introduire respectivement dans des fioles de 100ml
- Ajouter à chacune de 80 à 50 ml (suivant la prise) d'ammoniaque concentré et compléter exactement avec de l'eau distillée. Bien homogénéiser.

- Attendre deux heures avant de colorimétrer.

321.4 - Conditions d'utilisation et réglage du Titromatic :

- Résistance de référence	LIS
- Sensibilité en mV	750 mV
- Amortissement	10
- Vitesse	7
- Cadrage	94
- Tarage en mV	850 mV
- Combiné III	19
- Fente d'entrée	6
- Filtre jaune	590 nm
- Cuve, épaisseur	1 cm

Remarques :

Pour assurer une meilleure reproductibilité, les étalons et les échantillons, sont enregistrés simultanément.

Les concentrations utilisées, se situent entre 10 et 150 mg/ml. Les résultats du tableau n°2 ont été obtenus en développant la partie rectiligne de la courbe

32.2 - Dosage du Cuivre à l'aide du spectrocromimètre Jean et Constant :

322.1 - Principe de la méthode :

Le cuivre, réduit par le chlorhydrate d'hydroxylamine forme avec la diquinolyte 2-2' (ou cuproïne) un complexe rose-rouge à pH= 5,5.

Ce complexe est extrait à l'alcool isoamylique. La mise en solution est faite par l'intermédiaire d'une fusion alcaline. Un gramme de minerai finement broyé et amené à une granulométrie voisine de 200 mesh, est mélangé intimement avec 8 grammes de carbonate double de sodium et de potassium dans un creuset en platine.

Fondre sur bec Mecker à feu doux, puis porter au rouge jusqu'à fusion complète pendant 30 à 40 minutes. Laisser refroidir et reprendre le culot de fusion dans 100 ml d'eau distillée, additionnée de 30 ml d'acide nitrique P.A. Laisser digérer jusqu'à élimination totale de l'oxygène formé et des traces nitreuses, à l'aide d'une ébullition pendant 20 minutes environ. Refroidir et filtrer dans une fiole jaugée de 500 ml.

322.2 - Matériel et réactifs utilisés :

a) Matériel :

- Appareil colorimétrique " JEAN et CONSTANT"
- Bêchers de 100 ml F.B
- Tubes à essai de 2Cml
- Bouchons de 16

- Microburette de 10 ml
- Burette de Mohr de 10 ml et 50 ml
- Pipettes étalons de 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml
- Pipette-baton de 10 ml
- Chronomètre
- Cuve pour colorimétrie 1 cm x 2 cm

b/ Réactifs :

- Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 15 % : peser 150 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine, et les dissoudre dans 800 ml d'eau distillée. Compléter à 1000 ml dans une fiole jaugée.

- Solution d'acétate d'ammonium à 20 % : peser 200 grammes d'acétate d'ammonium à trois molécules d'eau et dissoudre dans 500 ml d'eau distillée. Compléter à 1000 ml dans une fiole jaugée

- Indicateur : Solution de cuproïne (diquinolyle 2-2') : peser 100 mg de cuproïne dans un bécher de 250 ml, auquel on ajoute 100 ml d'alcool isoamylique. Chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Compléter avec l'alcool isoamylique au trait de jauge d'une fiole de 500 ml. Il convient de préparer une solution nouvelle pour chaque série de dosages, la solution de cuproïne s'altérant avec le temps.

- Solutions Etalons de Cuivre :

Peser avec précision 0,197 g de sulfate de cuivre hydraté ($\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$). Dissoudre dans 400 ml d'acide sulfurique 0,1N ou N compléter à 500 ml avec le même acide. Cette solution contient 100 γ /cc de Cu^{2+} . Au moment de l'emploi faire une solution-mère à 20 γ /cc Cu^{2+} .

322.3 - Mode Opératoire :

Etablissement de la gamme-étalon de Cu^{2+} :

A partir de la solution-mère à 20 γ /cc de cuivre, introduire dans une série de tubes à essai :

0 ml. 0,1ml 0,2ml 0,3ml 0,4ml 0,5ml 0,6ml 0,8ml correspondant à :
0 γ /cc. 2 γ /cc. 4 γ /cc. 6 γ /cc. 8 γ /cc. 10 γ /cc. 12 γ /cc. 16 γ /cc Cu^{2+}
compléter chaque tube à essai avec 3ml d'eau distillée puis ajouter nécessairement, en agitant afin chaque addition :

- 5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine
- 10 ml d'acétate de sodium.
- fixer le pH à 5,5 à l'aide du pH mètre
- Après avoir introduit 5 ml de cuproïne, agiter vigoureusement pendant une minute.

Laisser décanter. La gamme contenant de 2 γ /cc Cu^{2+} à 16 γ /cc Cu^{2+} est prête pour la lecture : la stabilité de la teinte obtenue est valable pendant 8 jours.

- Dosage du Cuivre dans les échantillons :

Prélever une aliquote de 1 ml environ. Ce volume est fonction, bien entendu, de la teneur supposée en cuivre, de façon à ce que la lecture puisse se faire sur une courbe d'étalonnage correspondant à une gamme de concentrations allant de 2 γ /cc à 20 γ /cc.

Ajouter 5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 15% bien agiter. Ajuster le pH de la solution à 5,5 à l'aide d'une solution aqueuse de sodium à 20% (en ajoutant 10 ml).

Additionner ensuite, exactement, 5ml d'une solution de cuproïne à 0,02% dans l'alcool isoamylique. Secouer énergiquement pendant une minute. Comparer visuellement la coloration à celle des étalons déjà préparés. Laisser reposer environ quinze minutes, avant de passer au colorimètre

322.4 - Conditions d'utilisation et réglage du spectrocolorimètre :

- Sensibilité : 2
- Charge : 60
- S/charge : 95,5
- Tare : 0,5
- Longueur d'onde : 545 nm
- Cuve : 1x2 cm
- Cellule : A (antimoine)

32.3 - Dosage du Cuivre par spectrophotométrie d'absorption atomique :

En ce qui concerne le cuivre, le spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER 290 a été réglé comme suit :

Lampe à cathode creuse Cu
 Courant de lampe : 5 mm A flamme air-acétylène
 Brûleur laminaire
 Amortissement : 5 Ouverture de fente : 7 Å
 Longueur d'onde : 3248 Å
 Concentrations utiles : 2 à 15 γ /cc Cu

Tableau récapitulatif des résultats de dosage du cuivre dans les minéralisations carbonatées d'Allinguel (Sénégal-Oriental):

- par colorimétrie Jean et Constant:

N° des Echantillons	A 5	I A	A 5	I B	A 5	II A	A 5	II B
Cu ²⁺ %	20,00	17,00	21,00	19,70	21,00	21,25	20,00	20,00
Moyenne Cu ²⁺ %	18,50		20,35		21,12		20,00	

- par colorimétrie au Titromatic :

N° des Echantillons	A5 IA		A5 IB		A5 IIA		A5 IIB	
Cu ²⁺ %	19,00	18,75	21,5	21,5	22,5	21,3	20,5	19,5
	19,00	18,50	21,5	21,5	21,5	21,3	20,5	19,5
Moyenne Cu ²⁺ %	18,69		21,5		21,5		20,0	

33 - Le Titane dans les minerais :

33.1 - Dosage du Titane par colorimétrie au Titromatic : Figures IX et X

331.1 - Principe du dosage :

Le titane est mis en solution par attaque triacide ou par fusion alcaline. Il est dosé ensuite par colorimétrie de son complexe avec l'eau oxygénée.

Le complexe jaune ainsi formé est colorimétré à 440 nm. La coloration est stable indéfiniment.

331.2- Matériel et Réactifs utilisés

a/ Matériel :

Fioles jaugées de 100 - 1000 - 2000 ml
 Pipettes étalons de 1 - 2 - 5 - 10 - 20 - 50 - 100 ml
 Pipette bâton de 5 ml
 Fiole erlen de 6000 ml
 Eprouvettes graduées de 10 - 500 - 2000 ml
 Creusets de platine

b/ Réactifs :

Acide sulfurique PA. d = 1,8H
 Eau oxygénée "ELECTRO" 110 volumes
 Acide phosphorique concentré PA. d = 1,71
 Dioxyde de Titane pur

Solution d'acide sulfurique à 10%

Préparation pour quatre litres de solution :

- Mesurer dans une éprouvette graduée : 400 ml d'acide sulfurique; mettre dans fiole erlen de six litres contenant au préalable : 2000ml

d'eau distillée; agiter et laisser refroidir dans un courant d'eau

- Après refroidissement ajouter encore 2000 ml d'eau distillée.

Solution d'eau oxygénée à 10 volumes (3%) :

Prélever avec une pipette bâton : 3ml d'eau oxygénée, mettre dans fiole de 100 ml; compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée

Solution d'acide sulfurique au 1/2 -

Préparation pour litre de solution :

- Mesurer dans une éprouvette graduée : 500 ml d'acide sulfurique; mettre dans fiole jaugée de 1000 ml contenant au préalable 800 ml d'eau distillée; agiter et laisser refroidir dans un courant d'eau.

Après refroidissement compléter au trait de jauge à 1000 ml.

Solution de Dioxyde de Titane à 800 γ /cc :

Peser avec précision 0,800 g de Dioxyde de Titane sec PA; placer dans un creuset en platine.

Mélanger avec 1 g environ de pyrosulfate de sodium et chauffer au moufle jusqu'à fusion complète.

Reprendre par l'acide sulfurique au 1/2; filtrer si nécessaire.

Passer en fiole jaugée de 1000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'acide sulfurique à 10 %

Solution de Dioxyde de Titane à 40 γ /cc :

Prélever avec un pipette étalon : 50 ml de la solution de dioxyde de titane à 800 γ /cc.

Mettre dans fiole jaugée de 1000 ml; compléter au trait de jauge avec de l'acide sulfurique à 10%

331.3 - Mode Opérateur :

- Prélever 20 ml de la solution à analyser avec une pipette étalon
- L'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Ajouter dans l'ordre suivant : 1 ml d'acide phosphorique concentré.
50 ml (environ) d'acide sulfurique à 10%
5 ml d'eau oxygénée à 10 volumes (3%)
- Compléter à 100 ml avec de l'acide sulfurique à 10% et homogénéiser.
- Laisser reposer environ 15 minutes.
- La mesure colorimétrique est effectuée à 440 nm dans une cuve de 1 cm d'épaisseur

Résistance: LIS
Amortissement: 10
Vitesse: 7
Sensibilité: 750 mV
Cadrage: 100
Fente d'entrée: 9
Combiné III: 11
Filtre: 440 nm

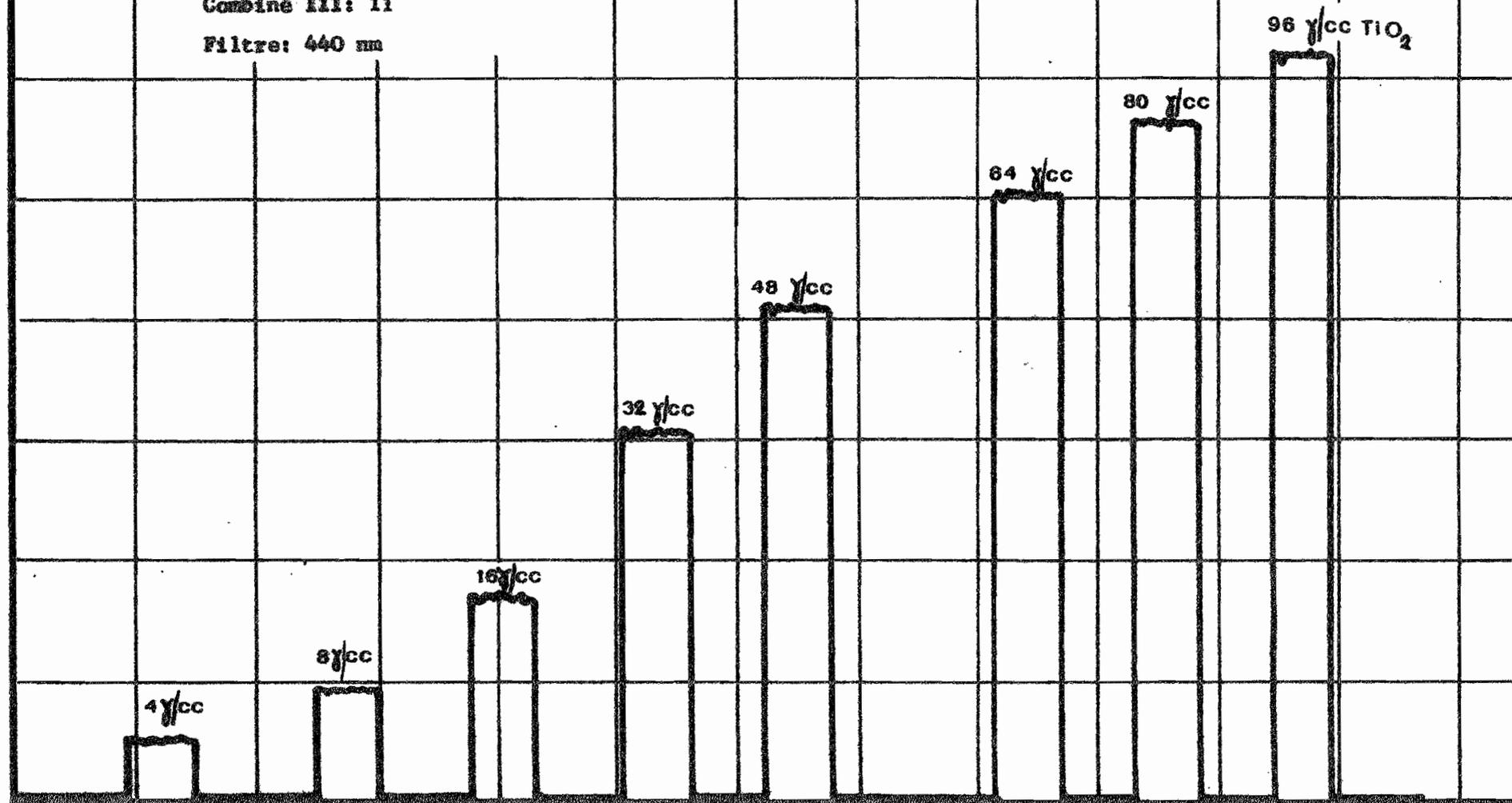


FIGURE IX: Dosage colorimétrique du Titane: Gamme - Etalon.

Variation
photométrique

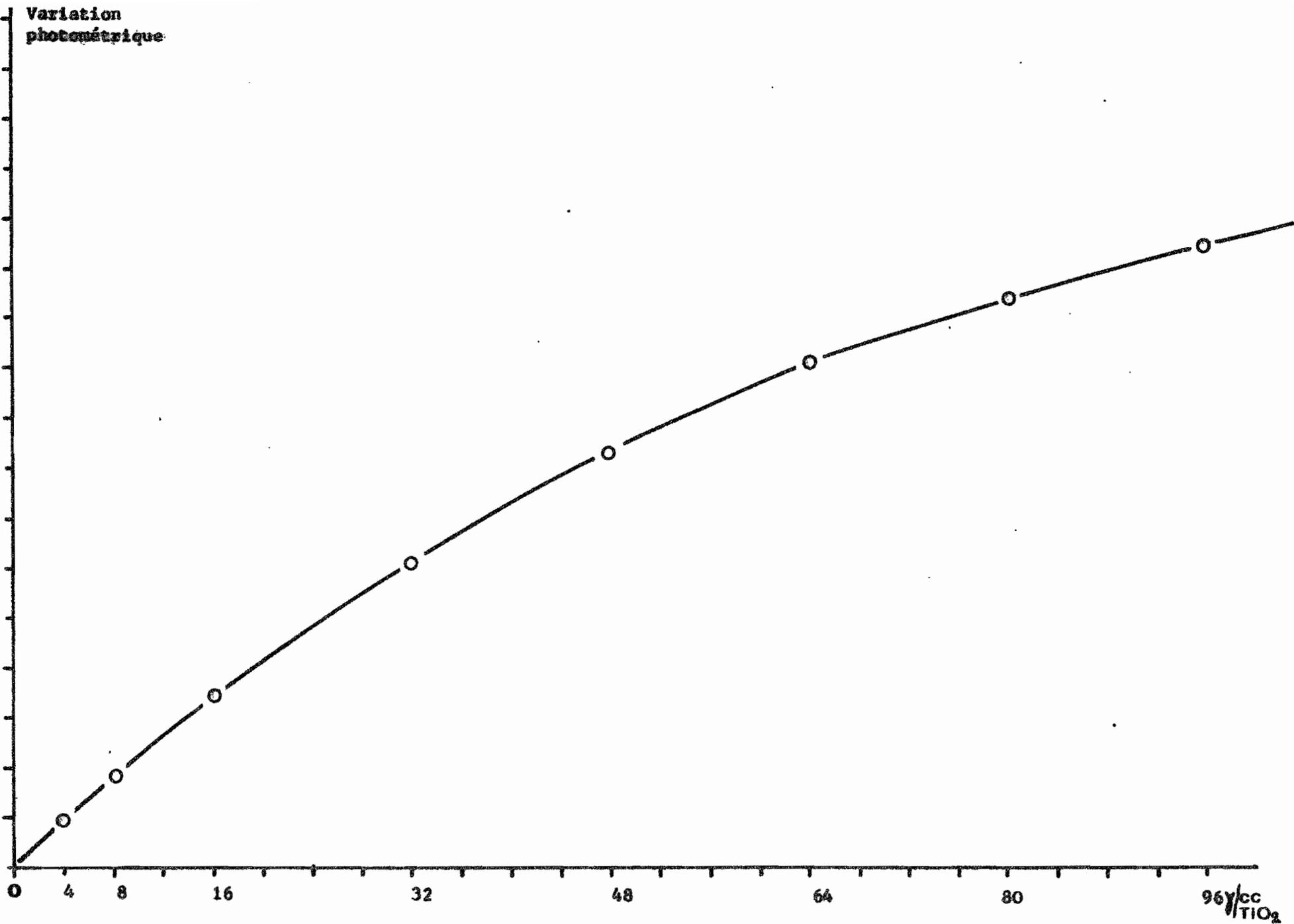


FIGURE X: Dosage colorimétrique du Titane: Courbe - Etalonnage.

GAMME ETALON :

- Faire une gamme étalon de 4 γ /cc à 40 γ /cc de TiO₂ à partir de la solution à 40 γ /cc.
- Faire un blanc avec de l'eau distillée
- Traiter les gammes étalon et le blanc comme les échantillons.

331.4 Conditions d'utilisation et réglage du TITROMATIC

- Résistance de référence : LIS (résistance linéaire, bornes noires).
- Gamme mV de sensibilité réglée à : 750 mV
- Amortissement du style : (meilleure stabilité) = 10
- Vitesse de déplacement du plateau : (position moyenne) = 7.
- Potentiomètre de cadrage = 100 (fond de course)
- Combiné alimentation : CIII = 11 (déterminant le point zéro de l'abscisse)
- Diaphragme = 9 millimètres d'ouverture.
- Filtre utilisé = 440 nm (à défaut des filtres 420 - 430 recommandés)
- Cuve de 1 cm de diamètre.
- Calculs :

Etablissement de la courbe d'étalonnage pour faibles concentrations :

Gamme : 4 - 8 - 12 - 16 - 20 - 24 - 28 - 32 - 36 - 40 γ /cc
 γ /cc dans fiole : 0,8 - 1,6 - 2,4 - 3,2 - 4,0 - 4,8 - 5,6 - 6,4 - 7,2 - 8,0
 % de TiO₂ : 0,10 - 0,20 - 0,30 - 0,40 - 0,50 - 0,60 - 0,70 - 0,80 - 0,90 - 1,00 %

Etablissement de la courbe d'étalonnage pour fortes concentrations:

Gamme : 20 - 40 - 80 - 160 - 240 - 320 - 400 - 480 γ /cc
 γ /cc dans la fiole : 4 - 8 - 16 - 32 - 48 - 64 - 80 - 96
 % de TiO₂ : 0,50 - 1,00 - 2,00 - 4,00 - 6,00 - 8,00 - 10,00 - 12,00%

Mode de calcul pour la détermination de TiO₂ dans les échantillons:

ATTAQUE TRIACIDE :

$$\frac{\text{Lecture de la courbe en } \gamma/\text{cc} \times 100 \times 250 \times 10}{20^{\text{cc}} \times 1 \times 10^6} = \text{TiO}_2 \text{ g.}\%$$

soit : $\gamma/\text{cc} \times 0,125$

FUSION ALCALINE :

$$\frac{\text{Lecture de la courbe en } \gamma/\text{cc} \times 100 \times 500 \times 10^2}{20^{\text{cc}} \times 1 \text{g} \times 10^6} = \text{TiO}_2 \text{ g.}\%$$

soit : $\gamma/\text{cc} \times 0,250$

331.5 - Résultats des dosages du Titane au Titromatic :

a) Roches saines du Sénégal Oriental

	Mise en solution par FUSION ALCALINE	Kb ₃	Kb ₃	A ₅	A ₅	M _I	M _I
TiO ₂ %	COLORIMETRIE TITROMATIC - DAKAR	0,30	0,20	0,60	0,70	1,00	1,20
	QUANTOMETRIE CRPG - NANCY	0,14	0,14	0,79	0,79	1,01	1,01

b/ Sols rouges de SEFA : Sols totaux .

	Mise en Solution par ATTAQUE TRIACIDE	CA 424	CA 424	CA 436	CA 436	CA 453	CA 453
TiO ₂ %	COLORIMETRIE TITROMATIC - DAKAR	1,45	1,45	1,70	1,67	1,60	1,70
	TECHNICON SSC - ORSTOM	1,20	1,20	1,35	1,35	-	-

33.2 - Dosage du Titane au spectrophotomètre Jean et Constant :

- Les réglages adoptés pour le dosage du titane ont été déterminés comme suit :

Sensibilité : 5
 Charge : 60
 Sous/charge : 96
 Tare : 0,5
 Longueur d'onde : 425 nm
 Cuve : 1 x 2 cm
 Cellule : A (antimoine)

- Les Calculs et les résultats figurent dans les tableaux suivants :

Echantillons de sols : CA 424, CA 436, CA 453.

$$TiO_2\% = \frac{\gamma / cc \times 25 \times 250 \times 10^2}{5 \times 1 g \times 10^6} = \gamma / cc \times 0,125$$

Echantillons de roches saines : A5, Kb3, M1

$$\text{TiO}_2 \% = \frac{Y / \text{cc} \times 25 \times 500 \times 10^2}{10 \times 1 \text{ g} \times 10^6} = Y / \text{cc} \times 0,125$$

Dosage Colorimétrique du TITANE au JEAN et CONSTANT							
ECHANTILLONS	Prise d'essai g	Volume d'essai cc	Partie Aliquote cc	Coefficient de Dilution	Lecture Appareil	/cc dans Volume d'essai (sur courbe)	TiO ₂ %
CA 424	1 g	250	5/25	-	19,7	12,80	1,60
436	"	"	"	-	20,5	13,50	1,69
453	"	"	"	-	18,0	11,80	1,47
A ₅ ^{SE}	1 g	500	10/25	-	8,0	4,50	0,56
Kb ₃	"	"	20/100	-	3,0	0,80	0,20
M ₁	"	"	20/100	-	5,0	2,30	0,57
ILMENITE SIERRA-LEONE							
ESSAIS : 1	0,5016g	250	5/25	-	5,0	2,30	0,57
2	0,5011	"	"	-	4,5	2,00	0,50
3	0,5085	"	"	-	5,0	2,30	0,56
4	0,4999	"	"	-	4,5	2,00	0,50

34. Le Manganèse dans les sols et dans les roches :

34. 1. Dosage du Manganèse par colorimétrie au Titromatic : Figures XI et XII

341. 1. Principe du dosage

Le manganèse est mis en solution par attaque triacide ou par fusion alcaline. On oxyde Mn en MnO₄⁻ par le périodate de potassium ou de sodium en poudre, après s'être débarrassé des ions Cl⁻ par évaporation sulfurique. On mesure, ensuite, l'intensité de la coloration rose-violacé qui s'est développée.

341.2 Matériel et Réactifs utilisés.

a/ MATERIEL :

Béchers de 50, 100 ml
Fioles jaugées de 50, 100, 500, 1000 ml
Pipettes étalons de 1, 2, 5, 20, 25, 50 ml
Pissette de 1000 ml
Creuset en platine
Bain de sable
Eprouvette graduée de 50 et 1000 ml
Bec Bunsen ou Mecker
Cuve ϕ 1 cm

b/ REACTIFS :

Permanganate de Potassium R.P.
Acide ortho-phosphorique R.P. d = 1,70
Périodate de Potassium R.P.
Acide Sulfurique R.P. d = 1,84

Solution d'Acide Sulfurique au 1/2

Préparation pour un litre de solution :

- Mesurer dans une éprouvette graduée : 500 ml d'acide sulfurique; mettre dans fiole jaugée de 1000 ml contenant environ 300 ml d'eau distillée; agiter et laisser refroidir dans un courant d'eau.

- Après refroidissement compléter au trait de jauge à 1000 ml.

Solution Titree de Permanganate contenant 50 mg/l de Mn

- Peser avec précision 1,436 g de permanganate de potassium pur et sec; dissoudre dans fiole jaugée de 1000 ml avec de l'eau distillée tiède; laisser refroidir, compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- Prélever 100 ml de cette solution et compléter à un litre (solution à 50 mg/litre de Mn ou 50 γ /cc.)

341.3 Mode Opératoire :

- Selon les teneurs, prélever 10 à 50 ml de la solution à analyser dans un bécher de 100 ml.

- Ajouter 10 ml d'acide sulfurique au 1/2 et chauffer au bain de sable jusqu'au quart du volume initial.

- Laisser refroidir.

- Ajouter environ 25 à 30 ml d'eau distillée, puis 5 ml d'acide ortho-phosphorique.

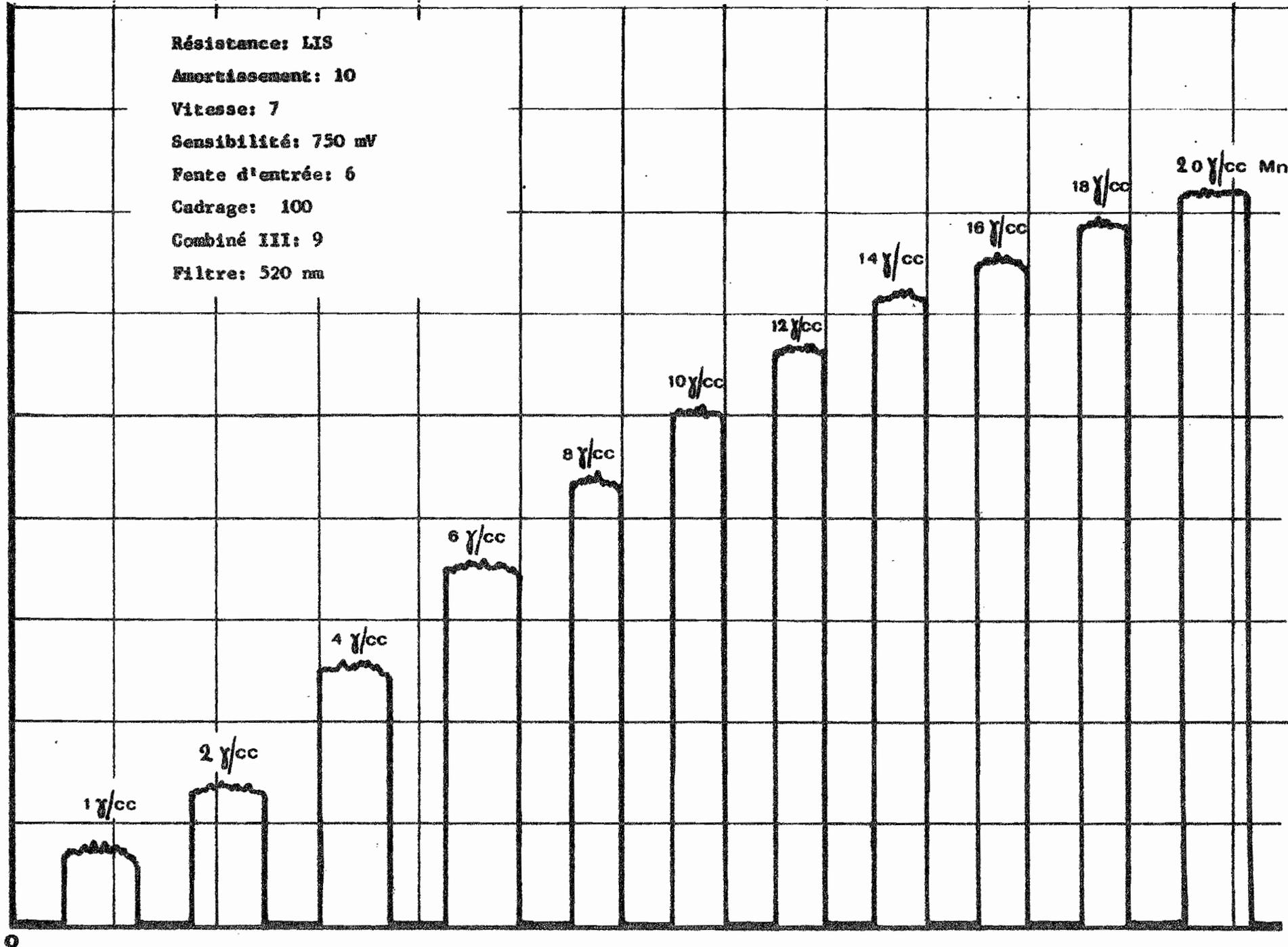


FIGURE XI: Dosage colorimétrique du Manganèse: Gamme - Etalon.

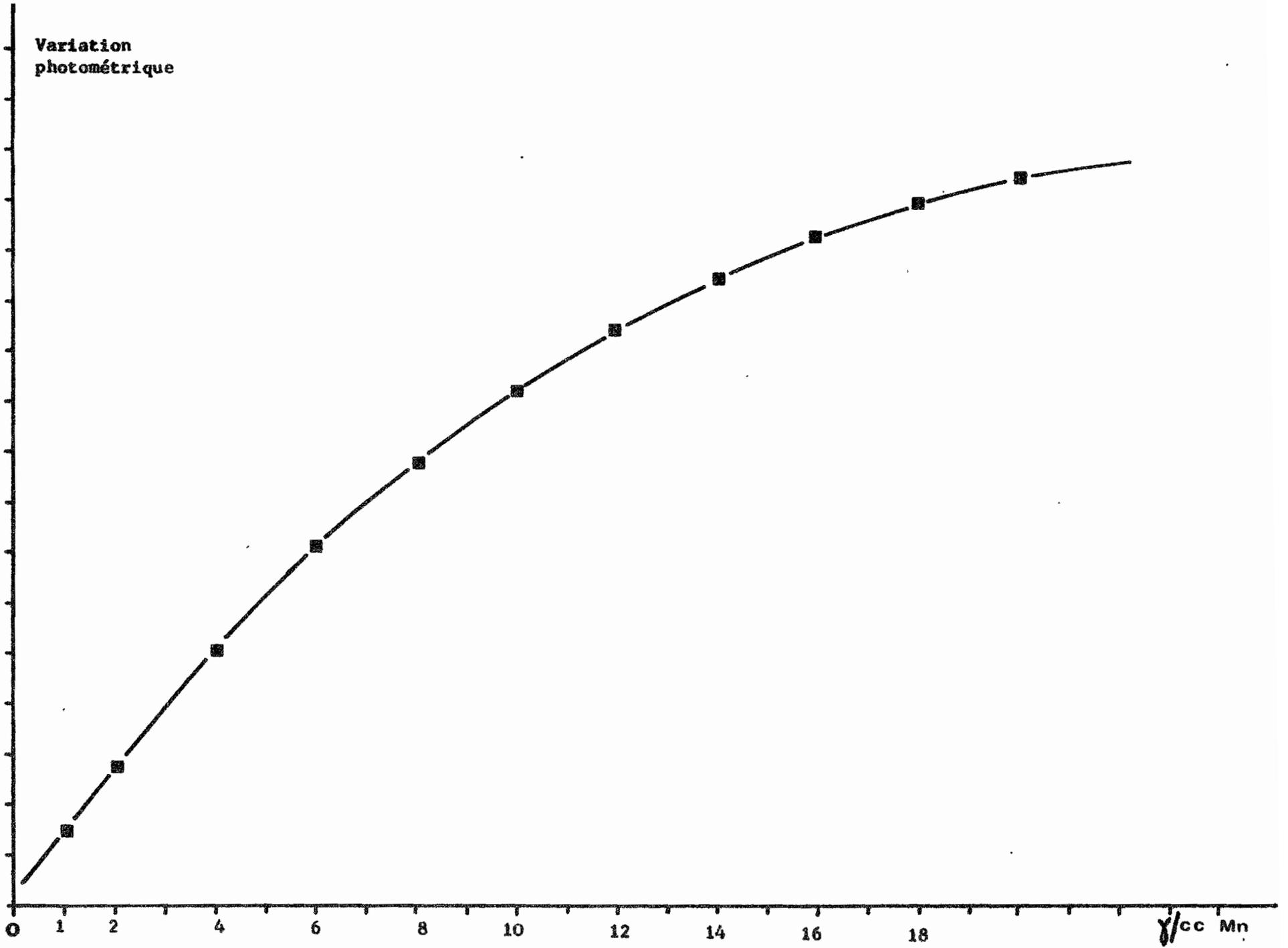


FIGURE XII: Dosage colorimétrique du Manganèse: Courbe d'Etalonnage.

- Ajouter environ 0,300 g de périodate de potassium , porter à ébullition sur un bec de gaz - ajouter encore avec précaution, 0,300 g de périodate de potassium.

- Laisser bouillir 5 minutes en présence de Mn une coloration rose-violacé se développe.

Laisser refroidir, passer en fiole jaugée de 50ml compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée bien agiter.

- Avec le périodate, la coloration est stable en présence d'un excès de réactif.

- Colorimétrer à 520 nm en cuves de \varnothing 1cm

- Préparer une gamme étalon de 1 à 20 mg/litre dans les mêmes conditions avec la solution étalon contenant 50 mg/litre de Mn.

341.4 - Conditions d'utilisation et réglages du Titromatic :

- Résistance de référence : Lis (linéaire)
- Gamme de sensibilité : 750 mV
- Amortissement du style : 10
- Vitesse de déplacement du plateau : 7
- Potentiomètre de cadrage : 100
- Commutateur du combiné III : 16
- Diaphragme commandant le faisceau lumineux : 6mm
- Filtre utilisé : 520 nm. (filtre vert)
- Cuve : 1 cm de diamètre.

341.5 - Calculs et résultats :

a/ Calculs :

Dans les conditions de l'analyse .

Poids attaqué = 1 g

Volume de la solution d'attaque = 250 cc

Prise d'essai = 50 cc

Volume de dilution = 250 cc

Variation Photométrique lue sur la courbe = γ /cc de Mn

Formule Générale :

$$\text{Mn g. \%} = \frac{\gamma/\text{cc} \times 250 \times 250 \times 10^2}{50 \times 1 \text{ g} \times 10^6} = \gamma/\text{cc} \times 0,125$$

$$\frac{\text{Mn O}_2}{\text{Mn}} = 1,583$$

$$\text{Mn O}_2 \text{ g. \%} = (\gamma/\text{cc} \times 0,125) \times 1,583$$

b/ Résultats :

- Roches Saines du Sénégal-Oriental

	Mise en Solution par fusion Alcaline	A ₅	A ₅
MnO %	Colorimétrie (TITROMATIC) DAKAR	0,12	0,13
	Quantométrie (C R P G) NANCY	0,11	0,11

Sols rouges de SEFA : Sols totaux.

	Mise en Solution par attaque triacide	CA 424	424	436	436	453	453
MnO ₂ %	Colorimétrie (TITROMATIC) DAKAR	0,019	0,019	0,004	0,004	0,032	0,032
	(TECHNICON) SSC - O R S T O M	0,020	0,020	0,001	0,001	-	-

Minerai de Manganèse à 50 % de Mn

TAMBAO (Hte Volta)

	Mise en Solution par Fusion Alcaline	Mn Introduit	Mn Retrouvé	N ^{os} Essais
Mn ²⁺ %	Colorimétrie	50	55,6	1
	(FITROMATIC) DAKAR	"	55,2	2
		"	56,0	3
		"	56,0	4

34. 2 Dosage du Manganèse au spectrophotomètre Jean et Constant :

- Le dosage du manganèse a été fait à l'aide du spectrophotomètre Jean et Constant réglé comme suit :

- Sensibilité : 5
- Charge : 57
- Sous-Charge : 96
- Tare : 0,5
- Longueur d'onde : 546 nm.
- Cuve : 1 x 2 cm
- Cellule : A (antimoine)

- Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Dosage Colorimétrique du MANGANESE au JEAN et CONSTANT

ECHANTILLONS	Prise d'essai g	Volume d'essai cc	Partie Aliquotée cc	Coefficient de Dilution	Lecture Appareil	/cc dans Volume d'essai (Lu sur la courbe)	Mn %
CA 424	1 g	250	50/50	-	2,0	0,50	Mn ⁰ 2% 0,0198
436	1 g	"	"	-	1,0	0,25	0,0099
453	1 g	"	"	-	3,5	0,80	0,0317
A ₅ ^{3E}	1 g	500	50/50	-	7,0	1,60	Mn ⁰ % 0,10
TAMBAO Minerai							Mn%
ESSAIS : 1	0,5031g	250	5/100	20	13,0	3,0	59,64
2	0,5067g	250	5/100	20	13,5	3,05	60,20
3	0,500 g	250	5/100	20	12,5	2,80	56,00
4	0,500 g	250	5/100	20	12,2	2,75	55,00

35. Le Chrome dans les sols et dans les roches :

35. 1 - Dosage du chrome par volumétrie au Titromatic :

351.1 - Principe du dosage : Figures XIII et XIV

Le minerai de chrome (chromite de Gabou) est mis en solution par digestion à l'acide perchlorique, et le Cr VI est dosé par le Fe II volumétriquement.

351.2 - Matériel et réactifs utilisés :

a/ Matériel .

- Béchers de 100 ml (FB) 800 ml (F.H.)
- Verres de montre ϕ 130 mm
- Entonnoirs ϕ 70 mm
- Filtres bande rouge, (filtration rapide)
- Fioles de 1000ml, 150 ml, 100 ml
- Erlen-Meyer de 250 ml
- Agitateur magnétique
- Burette de 25 ml
- Balance Mettler précision 1/10ème mg
- Propipette
- Pipette de 25 ml de précision, graduée en ml
- Pipette étalon de 10 ml

b/ Réactifs

- Acide perchlorique à 60% pour analyses
- Bichromate de potassium RP pour analyses
- Acide sulfurique concentré $d= 1,84$ pour analyses
- Acide orthophosphorique $d= 1,70$ pour analyses
- Sel de Mohr, solution 0,1N en milieu acide sulfurique N, tirée le jour même.
- Diphénylamine sulfonate de baryum à 0,05% en milieu acide sulfurique N.
- Acide sulfurique 1/6 (5N)
- Solution de bichromate de potassium 0,1N aq.

-Préparation de la solution 5 N d'acide sulfurique :

- Verser lentement 166,6 ml d'acide sulfurique concentré $d= 1,84$ dans 500 ml d'eau distillée en refroidissant.
- Placer la solution dans une fiole de 1000 ml
- Compléter avec de l'eau distillée, refroidir, et ajuster au trait.
- Agiter et homogénéiser soigneusement

- Préparation de la solution de bichromate de potassium 0,1N :

- Peser très exactement 14,7095 g de bichromate de potassium RP
- Les placer dans une fiole de 1000 ml
- Compléter avec de l'eau distillée, et ajuster au trait après dissolution
- Agiter et bien homogénéiser

- Préparation de la solution de sel de Mohr 0,1N en milieu acide sulfurique N:

- Peser très exactement 39,2140 g de sel de Mohr RP pour analyses.
- Les placer dans un bécher de 500 ml
- Additionner 300 ml d'eau distillée
- Ajouter lentement 26,6 ml d'acide sulfurique concentré
- Agiter en refroidissant
- Placer la solution dans une fiole de 1000ml en ayant soin d'entraîner tout à la pissette (sel de Mohr non encore dissous)
- Ajouter 200 à 300 ml d'eau distillée, dissoudre complètement
- Ajuster au trait avec de l'eau distillée, agiter et homogénéiser.

351.3 - Mode opératoire .

a/ Mise en solution du Chrome III sous forme de Chrome VI

- Peser très exactement environ 1 g de minerai
- Les placer dans un bécher de 800 ml F.H

Ajouter de 50 à 80 ml d'acide perchlorique à 60%. Couvrir d'un verre de montre, et chauffer doucement sur plaque chauffante jusqu'à l'apparition de fumées et d'une coloration orangée de la solution. Régler la température de façon à ce que les vapeurs d'acide refluent sur les parois du bécher. Agiter de temps en temps par rotation du récipient. La mise en solution demande plusieurs heures. Le temps dépend de la nature du minerai (2 à 3 heures)

Ramener ensuite à température ambiante, en laissant refroidir doucement, diluer avec de l'eau distillée, et faire bouillir 5 à 6 minutes pour débarasser la silice du chrome qu'elle absorbe. Filtrer sur filtre bande rouge, (filtration rapide), dans une fiole de 500 ml. Laver à l'eau distillée, et volumer très exactement après refroidissement.

b/ Dosage volumétrique du chrome VI

Vérification de la solution de Fe II :

- Prélever 10 ml de la solution de bichromate n/10
- Les placer dans un erlen-meyer de 250 ml et diluer à 200ml avec de l'eau distillée.

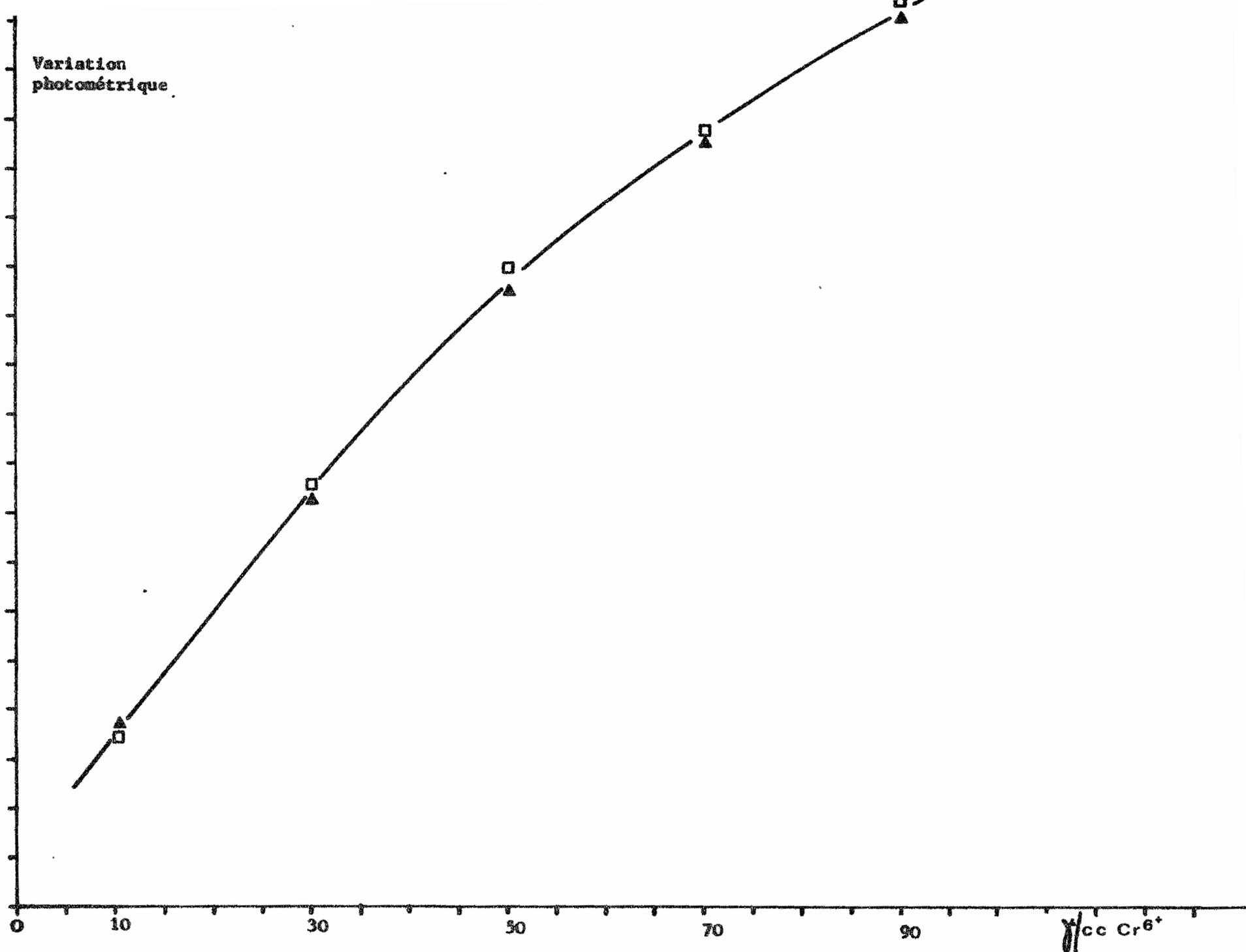


FIGURE XIV: Dosage complexométrique du Chrome; Courbe d'étalonnage.

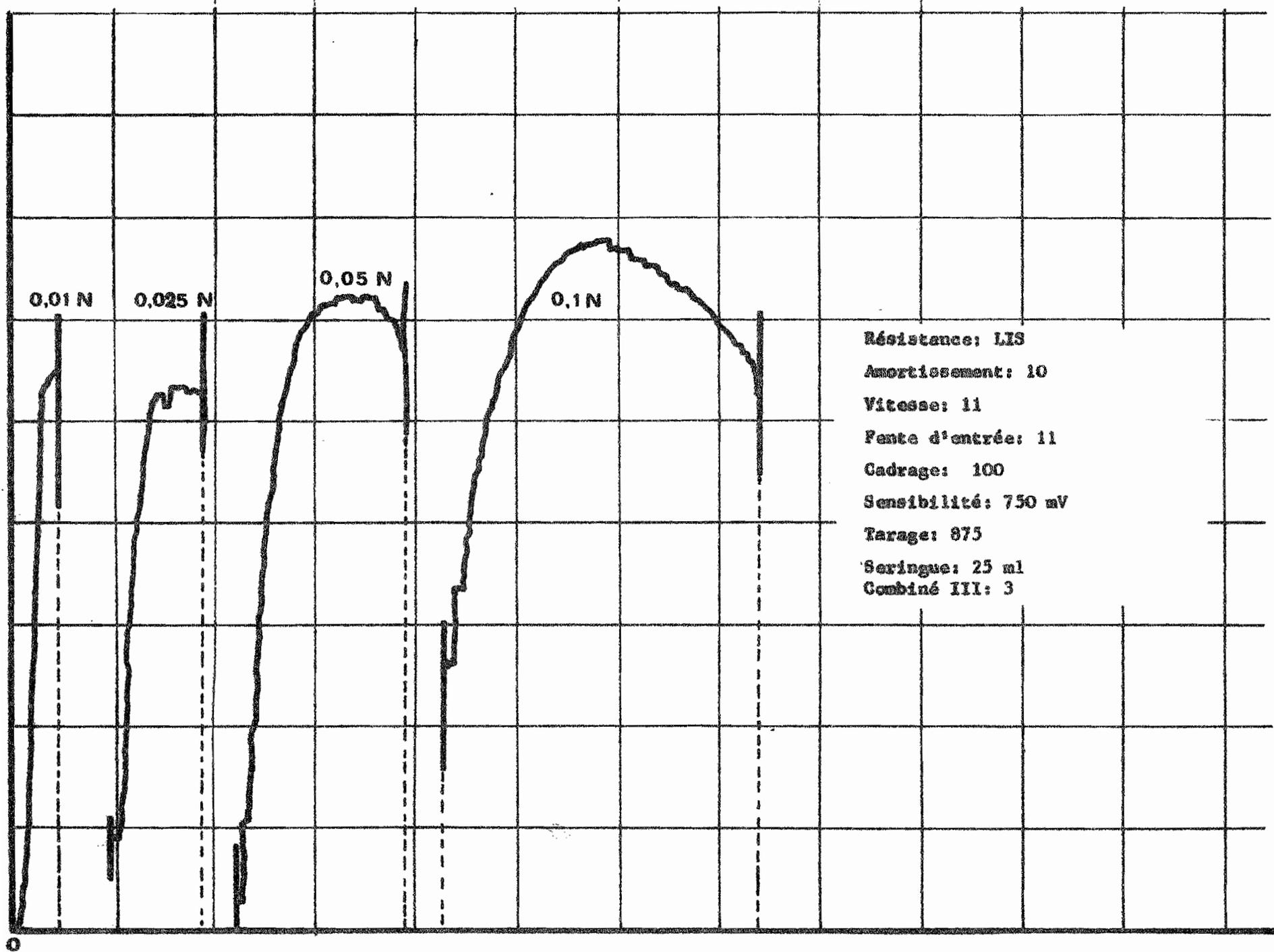


FIGURE XIII: Dosage complexométrique du Chrome: Etalonnage de Cr^{6+} par Fe^{2+} .

- Ajouter 10 ml d'acide sulfurique 5 N (1/6) et 5 ml d'acide phosphorique concentré.
- Additionner 5 gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum en solution aqueuse.
- Doser sous agitation magnétique par la solution de sel de Mohr, jusqu'à ce que la teinte violette qui apparait vers la fin du dosage, disparaisse brusquement.

Dans ces conditions, à 1 ml de solution de sel de Mohr 0,1N, correspond 1,733 mg de Cr VI.

Dosage des échantillons à l'aide du Titromatic Quéré III

On prépare une gamme étalon de chrome VI, à 0,01N, 0,025 N, 0,5N, et 0,1N en diluant respectivement au 1/10, 1/4, 1/2, de la solution à 0,1N.

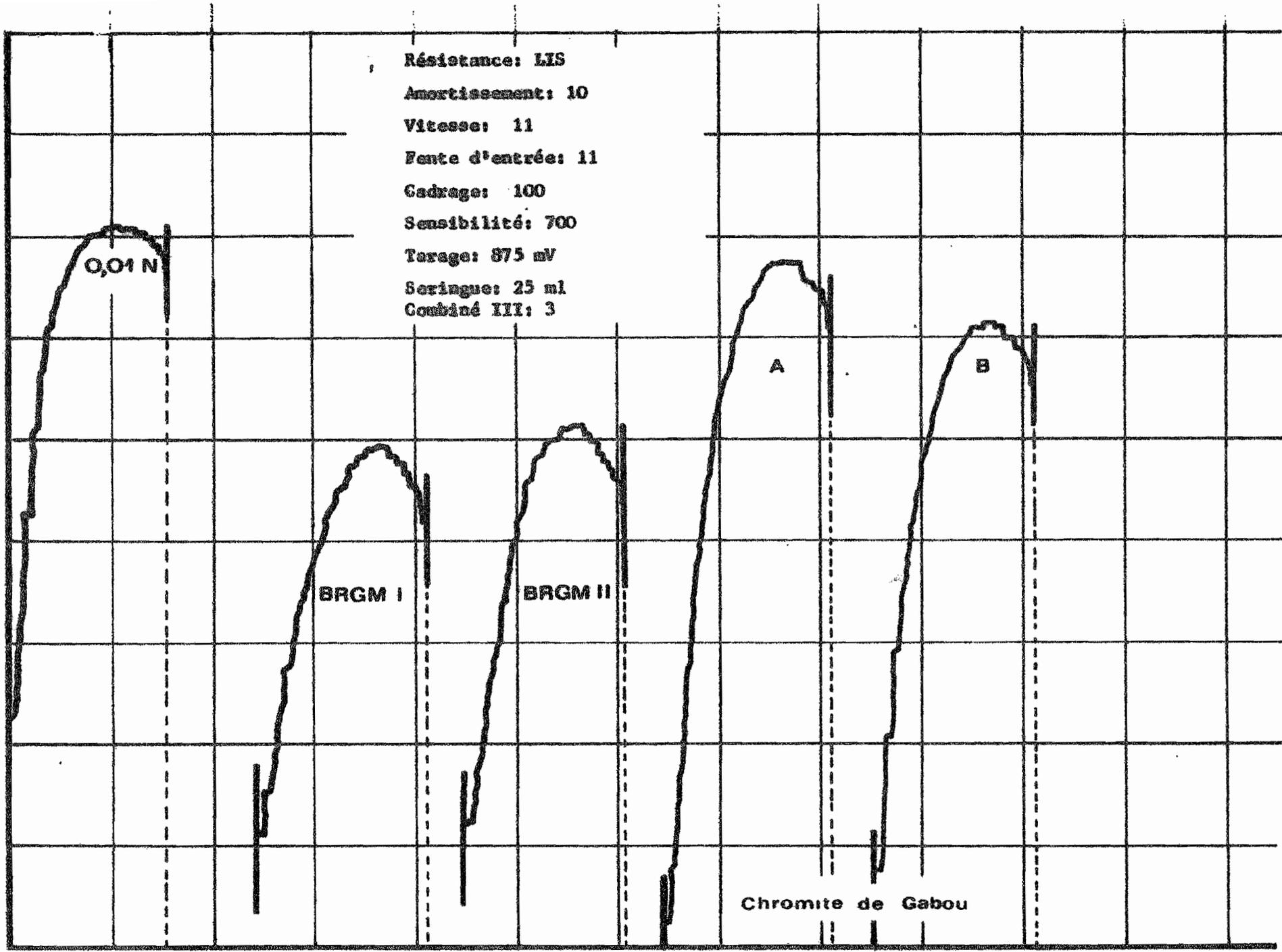
- Prélever une prise de 1 ml d'étalon
- Les placer dans un bécher de 100 ml F.B
- Diluer à 90 ml avec de l'eau distillée.
- Ajouter 5 ml d'acide sulfurique 5N, et 2ml d'acide phosphorique concentré.
- Additionner avec précision, 2 gouttes de réactif coloré, juste avant de doser
- Doser immédiatement au Titromatic. (seringue de 25 ml)

Enregistrer ainsi la gamme, et établir une courbe $N=f.(V_{ml})$. Doser ensuite de la même manière les échantillons en faisant des prises de 10 ml de la solution perchlorique. Les normalités sont lues sur la courbe ordonnée en fonction du volume de Fe II versé. (la prise étant de 10 ml; il convient de diviser le volume lu sur l'axe des abscisses par 10). Figure XV

351.4 - Conditions d'utilisation et réglage du Titromatic.

- Résistance	LIS
- Amortissement	10
- Vitesse	11
- Cadrage	100
- Fente d'entrée	11
- Combiné III	3
- Tarage en mV	875 mV
- Gamme mV	750 mV
- Bécher	100 ml F.B
- Seringue	25 ml
- Agitation au minimum efficace	

La seringue utilisée, détermine un déplacement de 20mm pour 1ml. La courbe du dosage, est approximativement une courbe de Gauss. Le point final de la réaction sera lu, en abaissant une perpendiculaire à l'axe des abscisses à partir de la cassure provoquée par la chute brusque du curseur lors de la disparition de la coloration en fin de dosage.



0

FIGURE XV: Dosage complexométrique du Chrome dans les amphibolites et la chromite de Gabou.

La longueur définie par l'origine (point de départ du dosage) et le pied de cette perpendiculaire abaissée sur l'axe des abscisses (point terminal du dosage), détermine le volume de réactif versé.

Remarque importante :

Il convient d'introduire seulement deux gouttes d'indicateur pour une concentration en chrome supérieure à 0,05N, et au maximum trois gouttes pour une teneur plus faible : en effet, un excès d'indicateur déplace notablement le point de virage terminal.

351.5 - Calculs et Résultats :

a/ Calculs :

Une solution 1N de Cr VI, contient 52 g de Cr par litre de solution.

$$\text{Cr \%} = \frac{\text{Nx X52 X 500 X 100}}{1000 \text{ X poids de départ.}}$$

b/ Résultat :

Echantillons : Minerai de chrome BRGM (1,II)
Chromite de Gabou S.O (III, IV)

Dosage par le Fe II 0,0968 N.

Echantillons	Titromatic	Volume	Moyenne
I	26,26%	1,57 ml	26,00 %
II	25,71%	1,55 ml	
III	25,74%	1,55 ml	25,74 %
IV	25,74%	1,55 ml	

Etalons	Volume	Prise	Fe II
0,01N	0,3 ml	1 ml	0, 1N
0,025N	0,75 ml	1 ml	0, 1N
0,05N	1,50 ml	1 ml	0, 1N
0,1N	3,00 ml	1 ml	0, 1N

Etalons	Volume	Prise	Fe II
0,01N	0,355 ml	1 ml	0,0968 N
0,025N	0,755 ml	1 ml	0,0968 N
0,05N	1,507 ml	1 ml	0,0968 N
0,1N	3,1 ml	1 ml	0,0968 N

352 - Dosage du Chrome par Colorimétrie au Titromatic :

352.1 - Principe du dosage.

Le chrome peut être dosé par colorimétrie sous forme de Cr VI. La coloration est alors fonction du pH que l'on devra fixer. On dose ainsi 5 ppm à pH 8,5 - 9,5 entre 365 et 370 de longueur d'onde.

352.2 Matériel et réactifs utilisés.

a/ Matériel

- Bêchers de 100 ml (FH)
- Agitateurs magnétiques
- pH mètre
- Burette de 50 ml
- Entonnoirs ϕ 70 mm
- Filtres bande rouge (filtration rapide)
- Fioles jaugées de 150 ml, 500 ml, 1000 ml.

b/ Réactifs.

- Soude 0,1N et 1N, aq. à 1000 γ /cc
- Préparation de la solution de soude 0,1N :
Dissoudre 4 g de soude en pastilles dans 1000ml d'eau distillée.
- Préparation de la solution à 1000 γ /cc de bichromate de potassium :
Dissoudre exactement 2,8278 g de bichromate dans 1000 ml d'eau distillée.
- Préparation de la solution de soude 1N :
Dissoudre 40 g de soude en pastilles dans 1000 ml d'eau distillée.

Préparation de la gamme étalon de Cr VI :

- On prépare une gamme étalon de chrome VI de 10 à 90 ppm
- Prélever des prises de 1 ml, 3 ml, 5ml, 7 ml, et 9,ml de la solution à 1000 ppm de chrome.

- Les placer respectivement dans des béchers de 100 ml FH
- Diluer toutes les prises à 75 ml environ avec de l'eau distillée
- Ajouter dans chaque bécher, un barreau magnétique.
- Ajuster le pH supérieur à 9 au pH mètre sous agitation magnétique, à l'aide de la soude 0,1N de la burette.
- Transvaser chaque standard dans des fioles de 100 ml
- Ajuster avec de l'eau distillée, et bien homogénéiser.
- Les solution sont utilisables immédiatement.

352.3 - Mode opératoire.

Pour ce dosage, on utilisera la chrome mis en solution pour le dosage volumétrique.

- Faire une prise de 20 ml de la solution perchlorique et la placer dans un bécher de 100 ml FH
- Diluer à 75 ml et ajuster le pH comme pour les standards, avec de la soude 1N.
- Filtrer sur filtres bande rouge (filtration rapide) les hydroxydes précipités (Fe), dans une fiole de 150 ml.
- Laver soigneusement jusqu'à ce que l'on n'ait plus de coloration du filtrat.
- Ajuster au trait avec de l'eau distillée.
- Agiter et bien homogénéiser.
- Doser colorimétriquement à l'aide du Titromatic Quéré III en enregistrant simultanément les standards et les échantillons inconnus.

352.4 - Conditions d'utilisation et réglages du Titromatic.

- | | |
|-----------------------|--------|
| - Résistance linéaire | LIS |
| - Amortissement | 10 |
| - Vitesse | 11 |
| - Fente d'entrée | 6 |
| - Combiné 3 | 14 |
| - Cadrage | 98 |
| - Gamme en mV | 750 mV |
| - Tarage en mV | 850 mV |
| - Filtre bleu | 440 nm |
| - Cuve | 1 cm |

352.5 - Résultats :

Echantillons BRGM (I II)

Dosage N° 1	Dosage N° 2	Echantillon
25,12 %	26,25 %	I
27,37 %	26,25 %	II
26,245 %		teneur moyenne

Echantillon de Chromite de Gabou S O (III IV)

Dosage N° 1	Dosage N° 2	Echantillon
23,25 %	24,18 %	III
24,18 %	25,12 %	IV
24,18 %		Teneur moyenne

353 - Dosage du Chrome à l'aide du Colorimètre Jean et Constant :353.1 - Principe du dosage :

On dose le chrome VI en solution aqueuse à pH supérieur à 9.

353.2 - Matériel et réactifs utilisés :a/ Matériel.

- Cuve pour colorimétrie de 4 cm
- Spectro-photomètre Jean et Constant

b/ Réactifs.

- Solutions de Chrome extrait des sols par digestion perchlorique.
- Gamme de standards de 10 à 90 ppm

353.3 - Mode opératoire.

Le Chrome est mis en solution par digestion perchlorique. On dose colorimétriquement sur une aliquote de 20 ml amenée à pH supérieur à 9, filtrée, et volumée à 150 ml. Les standards sont placés dans les mêmes conditions.

353.4 - Conditions d'utilisation et réglages du colorimètre Jean et Constant.

L'appareil doit être laissé à chauffer au moins 10 minutes avant utilisation.

Régler le zéro électrique et le zéro optique sur la cuve de référence. (cellule A)

Vérifier la fidélité des mesures en se référant à la valeur de la tare 0,5 (62,5)

Utiliser des cuves de 4 cm de longueur, en prenant de l'eau distillée comme référence. On se placera à 440 nm

Déterminer successivement les valeurs des standards que l'on portera sur une courbe et celles des échantillons.

Pour des concentrations égales ou supérieures à 90 ppm, on utilisera la surcharge dont la valeur sera déterminée à chaque mesure (Tl=96,5)

353.5 - Résultats

Echantillons BRCM (I II) 2 mesures.

N°	Mesure 1	Mesure 2	Teneur
I	84,5	83,75	26,43 %
II	86,5	86,00	28,875 %
Teneur moyenne		27,15 %	

Echantillons de Chromite de Gabou SO (III IV °)

III	80,25	79,25	25,12 %
IV	80,50	81,50	25,31 %
Teneur moyenne		25,21 %	

Gamme des standards

Concentrations	Mesure N° 1	Mesure N° 2
10 ppm	14,5	14,5
30 ppm	38,00	37,75
50 ppm	66,25	66,50
70 ppm	84,90	85,00
90 ppm	103,75	103,75

Tableau récapitulatif du dosage du Chrome.

Echantillon du BRGM (I II)Echantillon de chromite de Gabou S.O. (III IV)

Les dosages ont été effectués sur les mêmes mises en solutions :

	Echantillon BRGM	Chromite de Gabou
Volumétrie au Titromatic	26,10 %	25,74 %
Colorimétrie au Titromatic	26,245 %	24,18 %
Colorimétrie Jean et Constant	27,15 %	25,21 %

36. Le Zinc dans les minerais :36.1 - Dosage du zinc par complexométrie au Titromatic : Figures XVI et XVII361.1 Principe du dosage

Le zinc est mis en solution par fusion alcaline, suivie d'une reprise chlorhydrique. Il est dosé ensuite sous forme de chlorure par l'E.D.T.A. en présence de noir ériochrome, et après séparation des ions gênants (Fe, Al, Ti, Mn etc...) par le cupferron.

361.2 Matériel et réactifs utilisés :a/ Matériel :

- Béchers de 250 ml FB et 100 ml FB
- Fioles jaugées de 100 ml; 200 ml, 500 ml
- Entonnoirs tige courte
- Filtre sans cendres
- Pipettes de 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml
- pH mètre
- éprouvettes graduées de 25 ml et 50 ml
- agitateur magnétique
- béchers FH pour Titromatic
- flacons compte gouttes

b/ Réactifs

- Solution de cupferron à 3 ‰
- Ammoniaque d= 0,92 P.A.
- Triéthanolamine pure
- Solution d'E.D.T.A. à 0,02 N
- Solution de noir ériochrome : peser 200 mg de noir ériochrome ajouter 10 ml de triéthanolamine et 40 ml d'alcool méthylique. Agiter jusqu'à dissolution totale. Compléter avec 100 ml d'alcool méthylique. Placer en flacon compte-gouttes.

- Solution tampon à pH = 10,1 : peser 67,5 grammes de chrome d'ammonium, et les dissoudre dans 300 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée de 1000 ml et y ajouter 370 ml d'ammoniaque. Compléter à 1000 ml

361.3 - Mode opératoire :

On précipite à froid à l'aide du cupferron les ions gênants dans une aliquote de 5 ml à 10 ml.

Prélever sur le filtrat 5, 10, ou 20 ml (selon la quantité de zinc présente). Ajouter 25 ml de triéthanolamine et 1 ml d'ammoniaque. Ajuster le pH entre 10 et 13 à l'aide de l'ammoniaque. Après addition de deux gouttes de noir ériochrome, le dosage est effectué par l'E.D.T.A., la teinte de la solution passant du rouge au vert persistant. Le Titromatic est muni d'un filtre rouge (630 nm) et d'une seringue de 2,5 ml.

361.4 - Conditions d'utilisation et réglage du Titromatic :

Résistance de référence : LOG 0,5
Position de réglage de l'amortissement : 10
Vitesse de déplacement du style : 5
Position du cadrage : 100
Sensibilité : 750 mV
Combiné C III : 19
Diaphragme : 3 à 6 mm
Filtre utilisé : 630 nm (rouge)
Volume de la seringue : 2,5 ml

Remarque : en présence d'une forte teneur en zinc, la résistance de référence (LOG 0,5) peut être remplacée par la résistance LOG 1, et la seringue par une seringue de 5 ml ou 12,5 ml.

361.5 - Calculs et résultats :

soit : n_1 volume de l'EDTA versé de titre t_1
 y_1 volume dosé par cette quantité d'EDTA
 V_1 volume du 2ème filtrat
 y_0 volume précipité par le cupferron
 V_0 volume provenant de la fusion d'un poids P_1 d'échantillon
on a :
$$\frac{n_1 \times t_1 \times V_1 \times V_0 \times 100 \times 65}{y_1 \times y_0 \times P_1 \times 1000 \times 30,76} = \text{Zn } \%$$

Résistance: LOG 0,5
Amortissement: 10
Vitesse: 5
Sensibilité: 150 mV
Combiné III: 19
Fente d'entrée: 4 à 6
Seringue: 2,5 ml
Filtre: 630nm

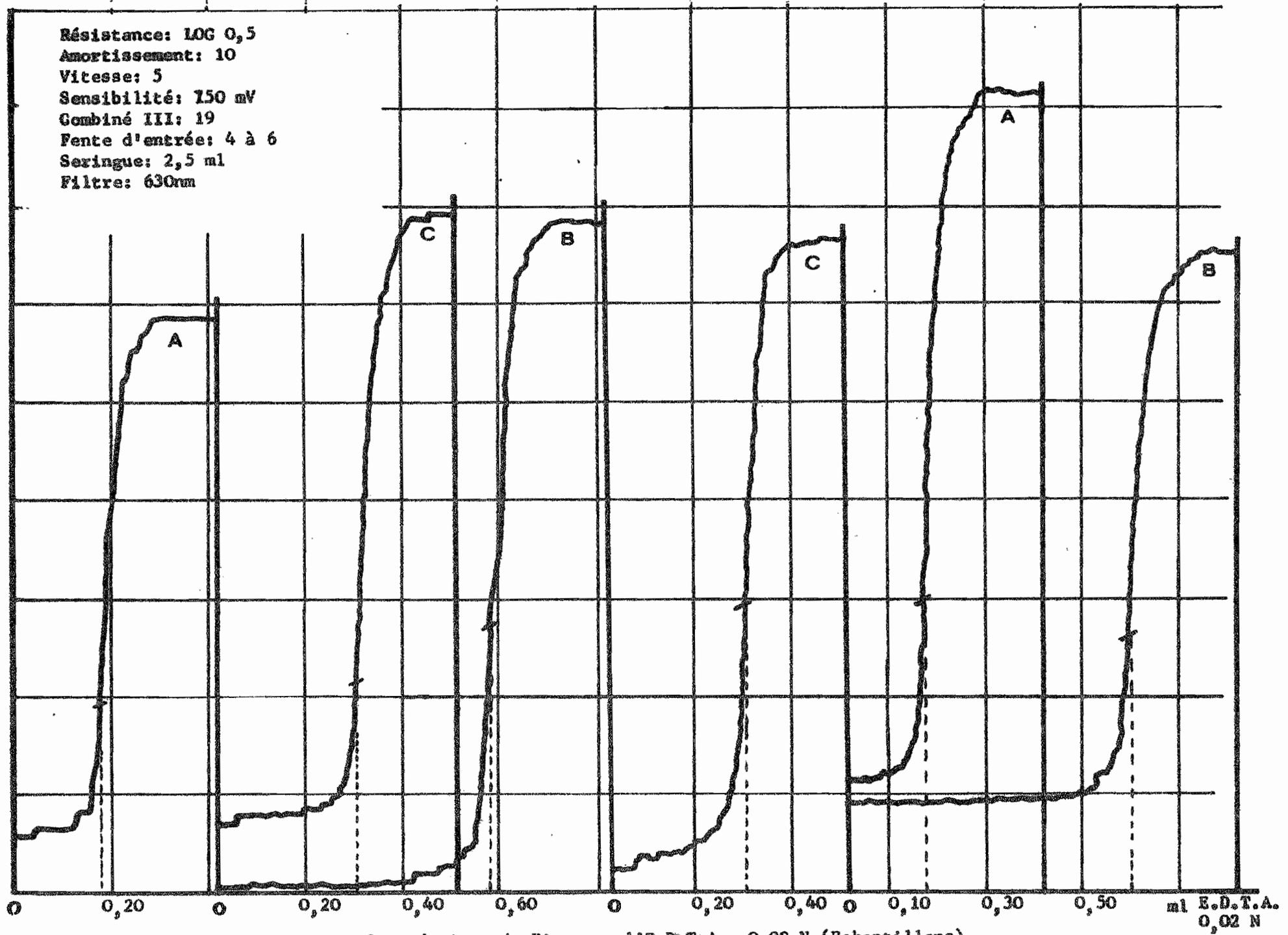


FIGURE XVII: Dosage complexométrique du Zinc par l'E.D.T.A. 0,02 N (Echantillons).

Résistance: LOG 0,5
Amortissement: 10
Vitesse: 5
Sensibilité: 750 mV
Combiné III: 19
Fente d'entrée: 4 à 6
Seringue: 2,5 ml
Filtre: 630 nm

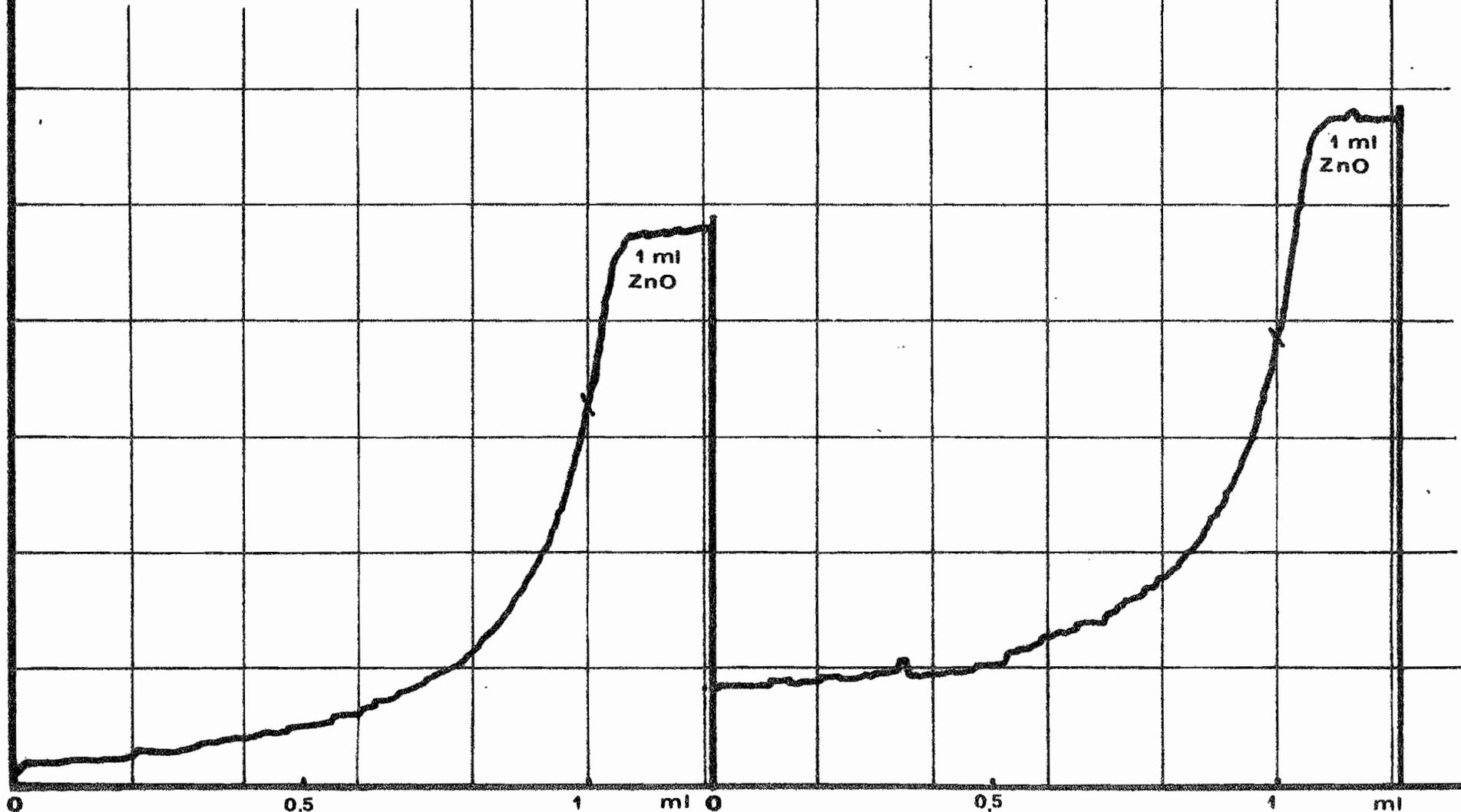


FIGURE XVI: Dosage complexométrique du Zinc par l'É.D.T.A. 0,02 N.

Tableau de résultats :

Dosage à la burette :						Dosage au Titromatic				
Essais	1er ali quote	2è ali quote	ccu	Coef	Zn%	1er ali quote	2è ali quote	ccu	Coef.	Zn %
1	5/500	20/200	0,35	4,22	1,4	5/500	10/200	0,15	8,62	1,2
2	10/500	20/100	1,4	1,06	1,4	10/500	10/100	0,58	2,13	1,2
3	10/500	20/200	0,7	2,11	1,4	10/500	10/200	0,30	4,26	1,2

Remarques :

Le cupferron (phénylnitrosohydroxylamine) étant instable en solution aqueuse, il est recommandé de le préparer au moment de l'emploi.

La séparation des ions gênants se fait goutte à goutte (30 secondes entre 2 gouttes); s'arrêter à la première formation du précipité; filtrer rapidement.

Le pH final doit se situer entre 10 et 12.

En présence d'une teneur de fer assez considérable, il est nécessaire de faire une double précipitation et de vérifier avec une solution de sulfocyanure d'ammonium à 1% qui donne avec le filtrat une coloration rouge sinon la séparation est totale, d'où solution prête pour le dosage

Le dosage à la burette se fait lentement avec le maximum d'application pour éviter tout excès d'E.D.T.A d'où nécessité de doser un témoin.

Pour éviter l'oxydation de la solution provenant du 2e filtrat il est recommandé de conserver la solution à froid.

36.2 - Dosage du Zinc par spectrophotométrie d'absorption atomique :

Les déterminations de contrôle ont été menées par spectrophotométrie d'absorption atomique sur PERKIN-ELMER 290 en adoptant les conditions analytiques suivantes :

- Lampe à cathode creuse : Zn
- Courant de lampe : 5mA Flamme air-acétylène
- Brûleur laminaire
- Amortissement : 5 Ouverture de fente : 7 Å
- Longueur d'onde : 2139 Å
- Concentrations utiles :

37. Le Dosage des Sulfates dans les eaux et extraits de Sols.

37.1 - Dosage des Sulfates par complexométrie au Titromatic : Figure XVIII

371.1 - Principe du dosage :

On détermine la teneur en sulfates sous forme de sulfates de baryum, en effectuant un dosage par retour. Suivant la nature de l'échantillon à analyser, on part soit d'un extrait de pâte saturée qui a été ensuite dilué et amené à un volume donné, soit d'un extrait au 1/2 ou au 1/10.

Il est bon de procéder, préalablement à tout dosage, à un essai qualitatif : introduire 2 à 4 ml de l'extrait dans un tube à essai. Ajouter 3 à 5 ml d'acide nitrique concentré. Agiter et porter à ébullition quelques minutes.

Ajouter alors 1 à 2 ml de Ba Cl₂ à 10%. Après agitation observer le précipité blanc de Ba SO₄

371.2 - Matériel et Réactifs utilisés :

a/ Matériel :

- Appareil Titromatic III Quéré.
- Fioles de 100 ml
- Bêchers de 100 ml (F.B)
- Pipettes de 1 - 2 - 5 - 10 ml
- Agitateur magnétique
- pH mètre
- Burette de 25 ml

b/ Réactifs :

- Solution de chlorure de Baryum à 0,1N
- Acide nitrique concentré
- Ammoniaque pur concentrée
- Solution de Noir Eriochrome T: diluer 200 mg de noir Eriochrome T dans 10 ml de triéthanolamine et 40 ml d'alcool méthylique Compléter à 100 ml avec l'alcool méthylique
- Solution 0,02 N de complexon III (sel disodique de l'acide diamino-éthylène-tétra-acétique).

371.3 - Mode opératoire :

a/ Etalonnage de la solution de chlorure de Baryum :

Prélever 2 - 4 - 6 - 8 - 10 - 12 ml de la solution de chlorure de Baryum 0,1N, amener à 100 ml avec de l'eau distillée. Introduire 20 ml de chacune de ces solutions dans une série de bêchers de 100 ml; acidifier jusqu'à pH 1 - 1,5 à l'aide de NO₃H. Effectuer la titration dans les mêmes conditions que les solutions d'extraction des échantillons à doser, en additionnant 1 ml de la solution de complexonate de magnésium à 0,5%. En déduire la courbe d'étalonnage du baryum : Figure XIX

Variation
photométrique

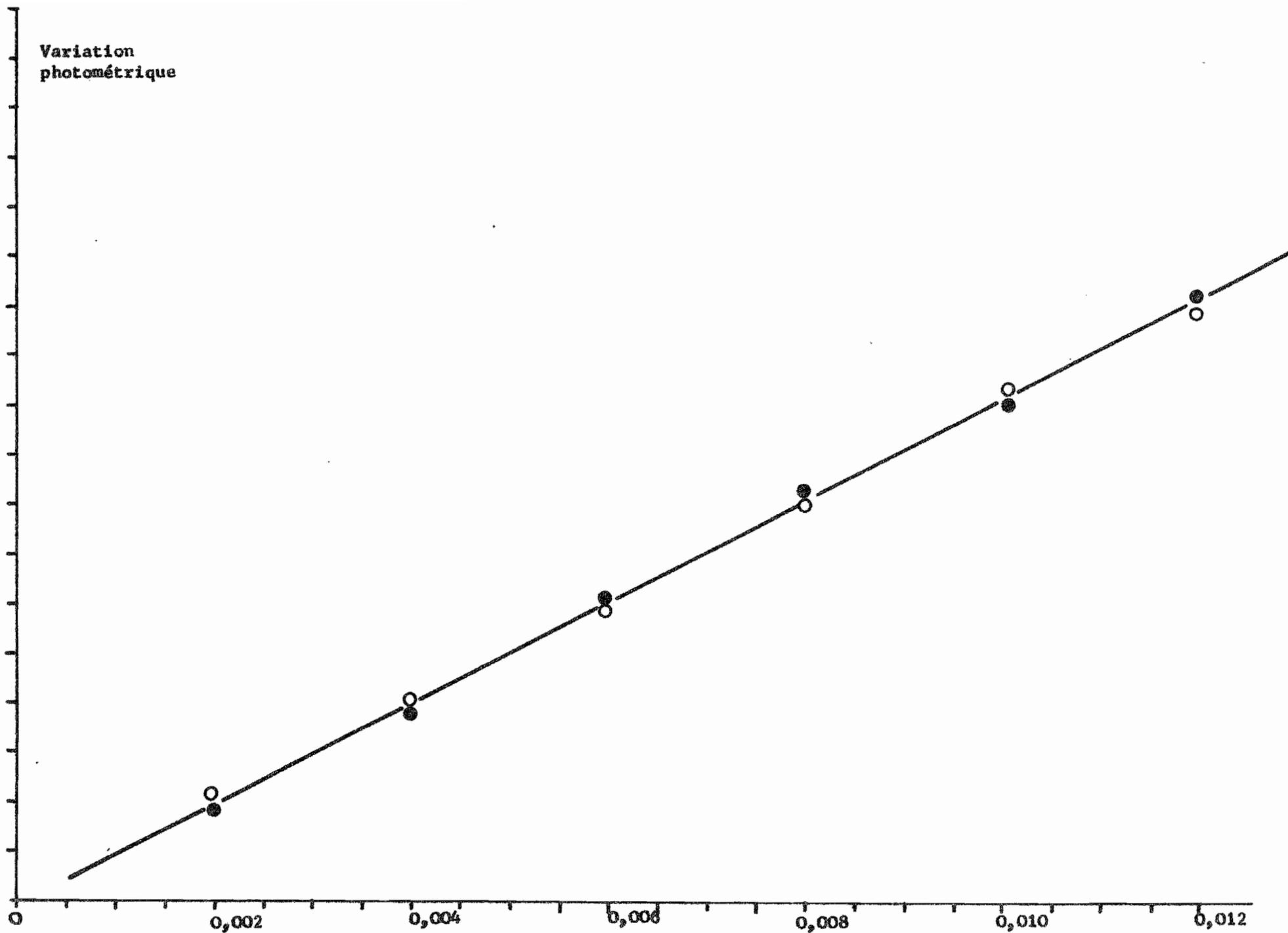


FIGURE XIX: Dosage complexométrique des sulfates: Courbe d'étalonnage du Ba^{2+} .

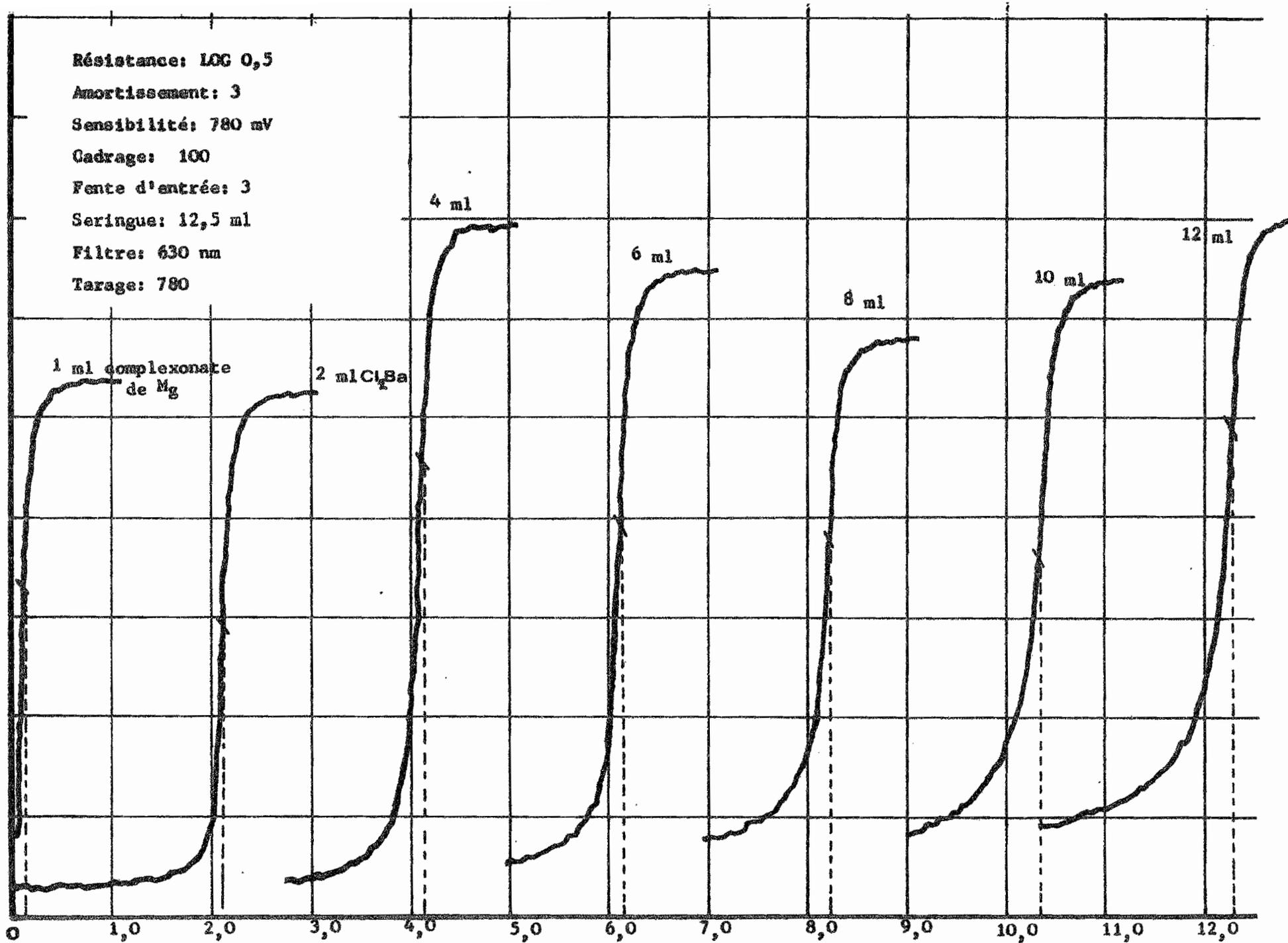


FIGURE XVIII: Dosage complexométrique des Sulfates: Etalonnage de Ba^{2+} par 1^eE.D.T.A. 0,02 N.

b/ Prélèvement des aliquotes :

Prélever en fonction des résultats de l'essai qualitatif :

- 10 ml pour le dosage de SO_4^{--}
- 10 ml pour la détermination du fond spectral (dû à la présence de calcium et de magnésium) qui produit une notable interférence.

Les introduire dans un bécher de 100 ml; ajouter 20 ml d'eau distillée acidifier à pH = 1 - 1,5 avec NO_3H concentré, versé goutte à goutte (ramener le pH à cette valeur à l'aide d'ammoniaque si cela est nécessaire).

Ces solutions sont introduites dans deux séries de fioles de 100ml:

- la première série destinée à déterminer le fond spectral est jaugée à 100 ml avec de l'eau distillée.
- l'autre série est utilisée pour le dosage de SO_4^{--} . On y ajoute 10ml de chlorure de baryum 0,1N avec une pipette étalon. On jauge à 100 ml. Agiter l'ensemble de ces fioles et laisser reposer une nuit.

c/ Dosage : Figure XX

Prélever dans les fioles de 100 ml, des aliquotes de 2 ml; 5 ml ou 10 ml pour le dosage des sulfates, des fonds spectraux (pour les sulfates effectuer le prélèvement dans la partie supérieure claire du liquide).

Introduire ces prises dans des béchers de 100 ml

Ajouter 20 ml d'eau distillée.

Ajuster à pH 1,0 à 1,5 à l'aide de NO_3H en agitant.

Amener enfin à pH 11 par addition d'ammoniaque (environ 3 à 4 ml pour les échantillons, et 5 à 10 ml pour les étalons)

En dernier lieu, ajouter 3 gouttes d'indicateur

Titrer par le complexon III 0,02 N jusqu'à virage au bleu-clair.

(il importe d'introduire, dans les étalons, 1 ml de complexonate de magnésium et de surveiller la valeur du pH).

371.4 Calculs :

soit X_1 , X_2 , X_3 les volumes en ml ainsi définis :

X_1 ml = volume utilisé de Ba Cl_2 pur

X_2 ml = vol. BaCl_2 - (Vol. Ba SO_4 fond)

X_3 ml = Fond.

nous aurons $X_2 - X_3 = \text{Ba Cl}_2 - \text{SO}_4 \text{ Ba} =$ excès de Ba qui n'a pas réagi.

d'où $Y = X_1 - (X_2 - X_3) =$ quantité de $\text{SO}_4 \text{ Ba}$

Yml de complexon III 0,02 N = quantité de SO_4^{--}

enfin $\text{SO}_4^{--} \% = \frac{\text{cc u X x X 100 X 1000}}{10 \text{ X } 2} \text{ X } 0,02 = \text{ccu x } 100$

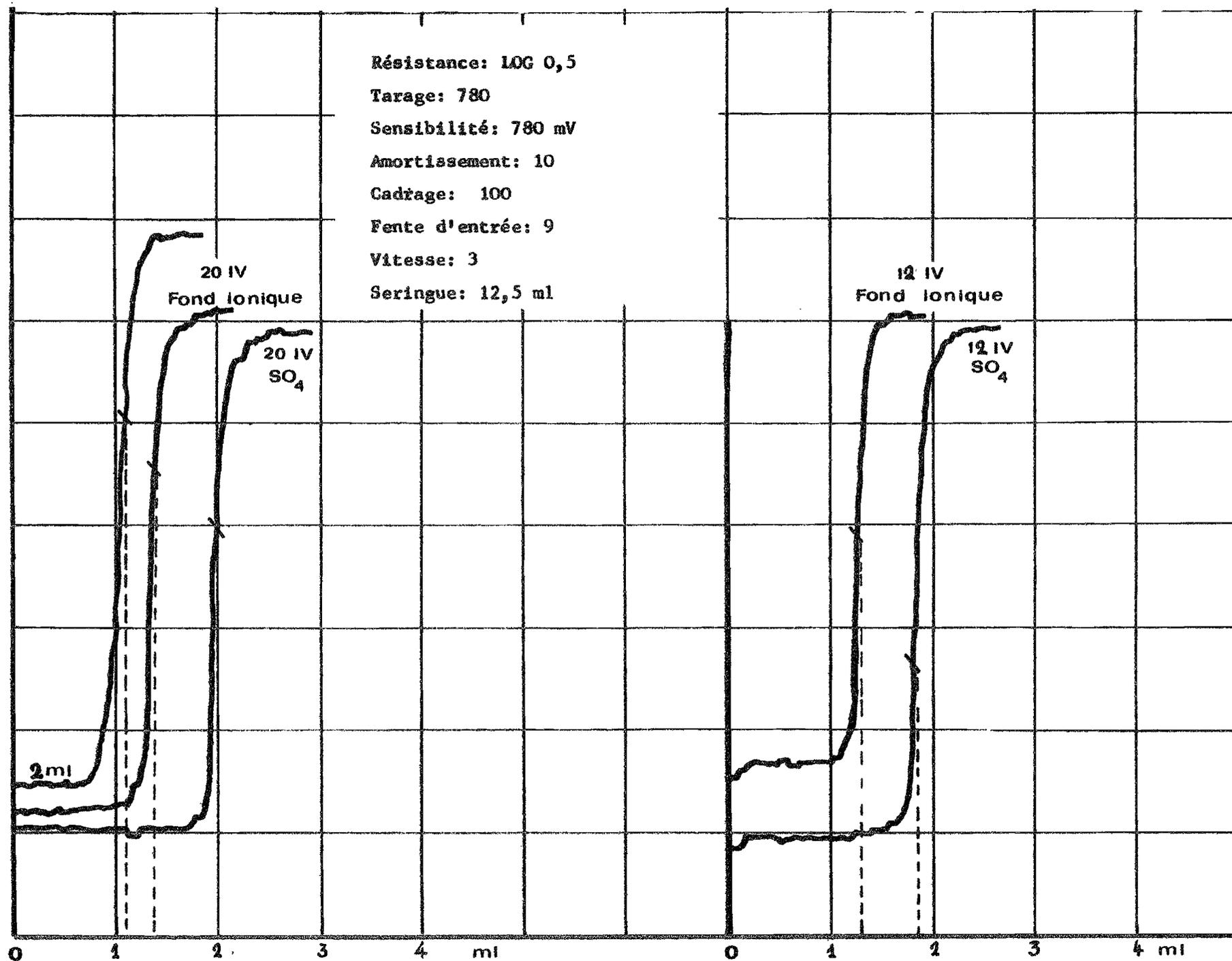


FIGURE XX: Dosage complexométrique des sulfates: Echantillons d'eaux et d'extraits de sols.

37.2 Dosage des sulfates par turbidimétrie au spectrophotomètre

372. 1 Principe de la méthode :

Les sulfates pouvant être précipités sous forme de sulfates de baryum, on utilise la turbidimétrie, qui est une méthode voisine de la colorimétrie. Il suffit de déterminer alors l'intensité I du faisceau lumineux émergent dans le sens du faisceau incident. Il est permis alors de doser de faibles quantités de sulfates (1 à 5 γ /cc de SO_4^{--}), en utilisant la gomme qui maintient le précipité à l'état dispersé.

Comme dans le cas précédant (complexométrie au Titromatic) il est bon de procéder à un essai qualitatif et d'observer le précipité blanc de $\text{SO}_4 \text{ Ba}$.

372.2 Matériel et réactifs utilisés :

a/ Matériel :

- Fioles jaugées de 25 ml
- Cuves pour spectrocolorimètre de 4 cm
- Pipettes-étalons de 1ml et pipettes-bâton
- Entonnoirs de 5 cm de diamètre
- Filtres divers
- Verres de montre.

b/ Réactifs :

- Acide nitrique $d = 1,33$ P.A.
- Mélange phosphoro-acétique :
 - 900 ml d'acide acétique
 - 300 ml d'acide phosphorique
- Solution acétique de gomme :
dissoudre 5 g. de gomme dans 500 ml d'eau distillée chaude, filtrer, laisser refroidir. Amener le volume final à un litre à l'aide de l'acide acétique.
- Solution-mère de $\text{SO}_4 \text{ Ba}$:
dissoudre 0,5 ml solution concentrée de soufre, amener à ébullition, et refroidir rapidement. Additionner enfin de 4 ml de solution acétique de gomme. Cette solution est à préparer chaque jour.
- Solution concentrée de soufre : dissoudre 1,088 g de sulfate de potassium dans 100 ml d'eau. La concentration en soufre est alors de 2 mg/ml.
- chlorure de Baryum broyé et tamisé à 1mm.
- Solution standard de soufre : en diluant 5 ml de la solution concentrée dans 1000 ml d'eau, on obtient une solution contenant 10 γ /cc de soufre (à préparer immédiatement avant l'emploi).

372. Mode Opérateur :

Préparer une gamme-étalon de :

0 - 1 - 3 - 5 - 8 - 10 - 12 - 15 ml de la solution standard de SO_4K_2 , soit : 0, - 0,2 - 0,6 - 1,00 - 1,60 - 2,00 - 2,40 - 3,00 γ /cc. On adopte pour la gamme-étalon les mêmes conditions de dosage que pour les échantillons.

Introduire 1 ml de l'extrait contenant environ 8 γ /cc de soufre dans une fiole jaugée de 25 ml. Ajouter 2,5 ml d'acide nitrique à 25% puis 2 ml du mélange acéto-phosphorique, et amener à 22 ml environ avec de l'eau distillée. Agiter. Additionner de 0,5 ml de la solution-mère de SO_4Ba , ainsi que de 1 gramme de Cl_2Ba . Agiter trois fois, laisser reposer 10 minutes, agiter 10 fois et laisser reposer 5 minutes.

Introduire alors dans la fiole 1ml de solution de gomme et compléter à 25 ml. Agiter à plusieurs reprises et laisser reposer une heure et demie. Après une nouvelle série de retournement de la fiole, introduire la solution dans une cuve de 4cm. Effectuer la mesure au spectrocromimètre à 440 nm.

372.4 Réglages du spectrocromimètre :

Sensibilité : 2
 Tare : 0,5
 Charge : 60,5
 Sous-charge : 95,5
 Cellule : A (antimoine)
 Longueur d'onde : 440 nm

372.5 Calculs et Résultats :

$$S \text{ g\%} = \frac{25 \times 100}{1 \times 1000} \times \gamma / \text{cc} = \gamma / \text{cc} \times 2,5$$

$$S \text{ g\%} = \gamma / \text{cc} \times 2,5 \times \frac{1000}{10^3 \times 10^2} = \gamma / \text{cc} \times 0,025$$

$$\text{SO}_4 \text{ \%} = \gamma / \text{cc} \times 0,025 \times \frac{96}{32} = \gamma / \text{cc} \times 0,025 \times 3$$

$$= \gamma / \text{cc} \times 0,075.$$

S'il s'agit d'un extrait au 1/10 on : $\text{SO}_4 \text{ \%} = \gamma / \text{cc} \times 0,75$

Tableau récapitulatif du dosage des sulfates :

Echantillons		12 IV	20 IV
SO ₄ %	Complexométrie	4,32	3,84
	Turbidimétrie	4,50	3,90

- BASSOT (J.P.) 1966. Etude géologique du Sénégal Oriental et de ses confins guinéo-maliens.
Direction des Mines de la géologie du Sénégal. Bull. N° 1
- BLOT (A) 1970. Note sur l'indice de cuivre d'Allinguel (Sénégal Oriental)
ORSTOM. Centre de Dakar-Hann.
- BLOT (A) 1970. Les nappes phréatiques au Sénégal Oriental
Données géochimiques sur les eaux. ORSTOM. Centre de Dakar-Hann.
- BLOT (A), CARN (M.) WACKERMANN (J.M.) 1970. Observations sur deux sondages du gisement de Gabou (Sénégal Oriental)
ORSTOM. Centre de Dakar-Hann.
- BUIT (L.T.) and STRAFFORD (N.) - 1955 - Détermination of Fe in presence of large amounts of phosphate by titration with E.D.T.A. Anal. Chim. Acta, 12, 124.
- CHARLOT (G.) - 1963 - L'analyse qualitative et les réactions en solution.
Masson - Paris.
- CHARLOT (G.) - 1964- Colorimétrie - Masson - Paris.
- CHARLOT (G.) - 1964 - Les méthodes de la Chimie Analytique - Analyse quantitative minérale. Masson - Paris.
- CHENG (K.L.), BRAY (R.H.) and KURTZ (T.) - 1953 - Determination of total iron in soils by E.D.T.A. titration. Anal. Chem. 25, 347.
- DUGAIN (F.), ARIAL (G.), AUDRY (P.), JOUGA (J.) - 1961 - Méthodes d'analyses utilisées au Laboratoire de physico-chimie des sols ORSTOM - Dakar-Hann - (Sénégal).
- DUVAL (A.) - 1966 - Dosage colorimétrique du phosphore. Science du Sol. N° 2 - P. 53.
- FAUCK (R.) - 1971 - Contribution à l'étude des sols des régions tropicales - Les sols rouges sur sables et grès d'Afrique Occidentale. Thèse Sci. Nat. Strasbourg.
- GOUZY (M.) - 1966 - Organisation du Laboratoire et analyses des sols. Analyses des eaux. Analyses des Végétaux - O.R.S.T.O.M. - Centre de Lomé (Togo).
- GRILLOT (H.), BEGUINOT (J.), BOUCETTA (M.), ROUQUETTE (C.), SIMA (A.) 1964
Méthodes d'analyses quantitatives appliquées aux roches et aux prélèvements de la prospection géochimique. Mémoire BRGM. n° 30.
- GUENNELON - 1959 - Analyse des silicates d'alumine. Possibilités des complexons. Ann. Agro. Série A n° 1.

- KEITH (E.), BURKE et MANNING DAVIS (C.) - 1964 - Dosage de l'aluminium par chélation. Anal. Chem. 36 - P. 172-175.
- KLUR (M.) - 1968 - Contribution à quelques mises au point de chimie analytique. Centre ORSTOM de Yaoundé - Cameroun.
- LAUNAY (J.), TRESCASES (J.J.), MAREUIL (A.) Mlle, - 1969 - Analyse chimique des roches altérées, des sols ferrallitiques, et des sédiments marins de Nouvelle Calédonie. ORSTOM - Nouméa.
- MARTINET (B.) Mme - 1962 - Analyse des roches. BRGM - Groupe Laboratoire - Dakar - Sénégal.
- NALOVIC (Lj.), GAVINELLI (E.), PETARD (J.) - 1968 - Les méthodes d'analyses des sols et des eaux utilisées au laboratoire du Centre d'Adiopodoumé - ORSTOM - Abidjan - Côte d'Ivoire.
- OLLAT (C.), PELLOUX (P.) - 1957 - Analyse d'un sol ou d'une argile par attaque aux trois acides. Fasc. ronéo. ORSTOM Bondy - 16 p.
- PINTA (M.) - 1962 - Recherches et dosages des éléments traces. Dunod - Paris.
- POUGET (R.) - 1962 - Méthode d'analyse chimique des roches silicatées Rapport C.E.A. n° 2.176.
- RAMBAUD (D.) - 1969 - Etude sur la répartition des éléments traces dans quelques sols ferrallitiques. Thèse de Doctorat. Université de PARIS.
- RAMBAUD (D.), N'DIAYE (N.M.), FONSECA (B.), N'DIAYE (P.) - 1970 - Contribution à l'étude physique et chimique des milieux naturels : I. Recherche et dosage du fer, de l'aluminium et du phosphore à l'aide du Titromatic Quéré. ORSTOM. Centre de Dakar-Hann.
- ROBERT (M.), BERRIER (J.) Mlle, PEDRO (G.) - 1968 - Méthode d'analyse des silicates par voie humide. C.N.R.A. Versailles.
- SCHWARZENBACH (G.) - 1960 - Complexometric titrations. Methuen and Co LTD. London. Interscience publishers Inc. New-York.
- SEGALEN (P.) - 1964 - Le fer dans les sols. ORSTOM. Initiations-Documents techniques.
- SNELL (F.) - 1956 - Colorimetric methods of analysis. Van Nostrang. New-York.
- SWEETSER (P.B.) and BRICKER (C.E.) - 1953 - Spectrophometric titrations with E.D.T.A. Determination of Fe, Cu Ni. Anal. Chem. 25, 253.
- TER HAAR (K.) and BAZEN (J.) - 1954 - The titration of Al with complexone III at pH = 3,5. Anal. Chim. Acta, 10, 1,23.

Le TITROMATIC Quéré. Notice Technique. Antarès - Paris.

Le TITROMATIC III Quéré. Notice technique. Mode d'emploi. Ets. JOUAN. Massy.

TOBIAS (C.), HANRION (C.), MERCKY (P.) - 1971. - Carte pédologique du plateau de Bignona (Casamance)
1/200.000ème - Rapport et carte (à paraître) -

UNDERWOOD (A.L.) - 1953 - Simultaneous titration of Fe and Cu with EDTA. Spectrophotometric endpoints. Anal. Chem. 25, 1940.

VIEILLEFON (J.) - 1969 - La pédogénèse dans les mangrotes tropicales Science du Sol. 1969 - N° 2 p. 115 - 148.

VOINOVITCH (L.A.) - 1961 - Analyse complexométrique directe de Ca et de Mg en présence de Al_2O_3 , Fe et Ti. Publ. Soc. Fse de Céramique 529. 125-129

VOINOVITCH (J.A.), DEBRAS-GUEDON (J.), LOUVRIER (J.) - 1962 - L'analyse des silicates. Hermann. Paris.

WANNINEN (E.) and RINGBOM (A.) - 1955 - Complexometric titration of aluminium. Anal. Chim. Acta, 12, 308.

WACKERMANN (J.M.) - 1967 - Les faciès pétrographiques de la série de MAKO dans les régions de KANEMERE et MAMAKONO (Sénégal-Oriental) - Rapport ORSTOM-DAKAR - multigr.

WITSCHARD (F.) - 1965 - Contribution à l'étude géologique, pétrographique et métallogénique des massifs granitiques du Sénégal Oriental. Mémoire B.R.G.M. N° 44

X..... - 1970 - Manganèse development in Upper-Volta. Ming. Mag. G-B. 1970. vol. 123 - N° 2 p. 95 -

TABLE DES FIGURES .

Figure I	: Titrimétrie potentiométrique : Courbes de neutralisation.....	8
Figure II	: Photométrie en milieux liquides : Dosage complexométrique de Ca.....	9
Figure III	: Photométrie en milieux liquides : Dosage complexométrique de Zn.....	10
Figure IV	: Dosage complexométrique de Mg : Etalonnage de Mg N/50 par le Complexon III 0,1N...	28
Figure V	: Dosage complexométrique de Ca : Etalonnage de Ca N/50 par le complexon III 0,102N.	29
Figure VI	: Dosage des bases échangeables dans les sols : Détermination de Ca et de la somme (Ca+Mg).....	30
Figure VII	: Dosage colorimétrique du Cuivre : Etalons et échantillons (carbonates de Cu d'Allinguel)	33
Figure VIII	: Dosage colorimétrique du Cuivre : Courbe d'étalonnage.....	34
Figure IX	: Dosage colorimétrique du Titane : gamme - Etalon.....	41
Figure X	: Dosage colorimétrique du Titane : Courbe d'étalonnage.....	42
Figure XI	: Dosage colorimétrique du Manganèse : gamme - Etalon.....	47
Figure XII	: Dosage colorimétrique du Manganèse : Courbe d'étalonnage.....	48
Figure XIII	: Dosage complexométrique du Chrome : Etalonnage de Cr ⁶⁺ par Fe ²⁺	54
Figure XIV	: Dosage complexométrique du Chrome : Courbe d'étalonnage	55
Figure XV	: Dosage complexométrique du Chrome : Chromite de Gabou.....	57
Figure XVI	: Dosage complexométrique du Zn par l'EDTA 0,02N....	65
Figure XVII	: Dosage complexométrique du Zn par l'EDTA 0,02N Echantillons.....	66
Figure XVIII	: Dosage complexométrique des Sulfates : Etalonnage de Ba ²⁺ par l'E.D.T.A. 0,02N.....	69
Figure XIX	: Dosage complexométrique des Sulfates : Courbe d'étalonnage de Ba ²⁺	70
Figure XX	: Dosage complexométrique des Sulfates : échantillons d'eaux et extraits de sols.....	72

TABLE DES MATIERES

Résumé.....	2
Introduction	3
I. <u>LES APPAREILS ET LES METHODES EMPLOYEES :</u>	
11. Le Titromatic Quéré III.....	6
12. Le spectrocolorimètre Jean et Constant.....	11
13. La spectrophotométrie d'absorption atomique.....	12
II. <u>LES MILIEUX NATURELS ETUDIES :</u>	
21. Les Sols de Casamance.....	18
22. Les Roches Saines du Sénégal-Oriental.....	19
23. Les Minéralisations métalliques.....	21
24. Traitements <u>préalables</u> et mises en solution.....	21
III. <u>LES DOSAGES MIS EN OEUVRE :</u>	
31. <u>Le Calcium, le Magnésium et la somme (Ca+Mg) dans les sols :</u>	
31.1. par complexométrie au Titromatic.....	25
31.2. par spectrophotométrie d'absorption atomique.....	31
32. <u>Le Cuivre dans les minéralisations carbonatées.</u>	
32.1. par colorimétrie au Titromatic.....	32
32.2. par colorimétrie au Jean et Constant.....	36
32.3. par spectrophotométrie d'absorption atomique.....	38
33. <u>Le Titane dans les minerais :</u>	
33.1. par colorimétrie au Titromatic.....	39
33.2. par colorimétrie au Jean et Constant.....	44
34. <u>Le Manganèse dans les sols et dans les roches</u>	
34.1. par colorimétrie au Titromatic.....	45
34.2. par colorimétrie Jean et Constant.....	51
35. <u>Le Chrome dans les sols et dans les roches</u>	
35.1 . par volumétrie au Titromatic.....	52
35.2. par colorimétrie au Titromatic.....	59
35.3. par colorimétrie Jean et Constant.....	61

36. <u>Le Zinc dans les minerais</u>	
36.1. par complexométrie au Titromatic.....	63
36.2. par spectrophotométrie d'absorption atomique.....	67
37. <u>Les Sulfates dans les eaux et extraits de sols</u>	
37.1. par complexométrie au Titromatic.....	68
37.2. par turbidimétrie au Jean et Constant.....	73
- Bibliographie	75
- Table des Figures	78
- Table des Matières	79
