

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE D'OUTRE-MER
20, rue Monsieur
PARIS VIIe

COTE DE CLASSEMENT n° 4470

CHIMIE - MICROBIOLOGIE
HYDROLOGIE

FORMULAIRE DES METHODES ANALYTIQUES EN USAGE AUX LABORATOIRES
DE CHIMIE ANALYTIQUE ET DE MICROBIOLOGIE DE L'I.R.S.M.

par

Mme RUF

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER
INSTITUT DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE DE MADAGASCAR

Formulaire des méthodes analytiques
en usage aux laboratoires de Chimie analytique
et de Microbiologie
de l'I.R.S.M.

Tananarive
Janvier 1959

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
<u>Introduction</u>	1
 <u>Analyses des sols</u>	
<u>Physique</u>	
Granulométrie	2
Séparation des argiles	4
Densité apparente	4
Densité réelle	4
Porosité	4
Perméabilité	5
Humidité hygroscopique (point de flétrissement)	5
Humidité équivalente	5
pH et conductibilité électrique	6
<u>Sels solubles</u>	
Dosage des chlorures solubles	7
" " sulfates solubles	8
" " carbonates	9
" " bicarbonates	9
<u>Chimie</u>	
Dosage du calcaire	9
" de l'azote total	10
" du carbone	11
" de l'humus	12
" des bases échangeables	13
Na et K	13
Ca	15
MgO	17
Dosage phosphore assimilable	19
Mesure de la capacité d'échange	20
Dosage du manganèse échangeable	20
" " facilement reductible	20
Dosage des éléments totaux:	
Attaque triacide pour déterminer le rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃	21
Silice	22
Hydroxydes	23
Fer	24
Titane	25
Perte au feu	25
Attaque nitrique	25
Phosphore total	26
Chaux et potasse	27

Analyse des eaux

Analyse du dépôt	28
Granulométrie du dépôt	28
Sels totaux	29
Silice	30
Alumine	32
Fer total	32
Magnésie	33
Matières organiques	33
Dosage de l'O ₂ dissout	34
" des phosphates	34
" des nitrites	34
" des nitrates	35
" de Na, K, Ca	35

Microbiologie des sols

Introduction	36
Prélèvement et préparation des échantillons	37
Solutions salines	37-38
Préparation du silicogel et de la gélose	39
Préparations des milieux électifs	40
Coloration des germes	46
Réactifs et indicateurs divers	48
Stérilisation des hydrates de carbone	48
Mesure de la respiration du sol en place	49
Examen de la microflore autochtone	50
Indice d'utilisation du glucose	50
Mesure du pouvoir enzymatique du sol	51
Détermination de l'azote minéralisable	52
Détermination du dégagement de gaz carbonique par le sol	53
Consommation d'oxygène par le sol	54
Appréciation de la fertilité minérale globale	54
Dosage de la potasse par A. niger	55
Dosage du phosphore par A. niger	57

Méthodes d'analyse du laboratoire de Chimie analytique

par Mme RUF

Chef du Laboratoire de Chimie analytique

Les méthodes présentées ici résument les procédés utilisés actuellement au laboratoire dans l'analyse des sols pour les études pédologiques, et l'analyse des eaux pour l'hydrobiologie, l'hydrologie, la pédologie et la microbiologie .

Le but recherché dans le choix de ces méthodes est, en donnant une bonne précision correspondant aux besoins des chercheurs, d'obtenir le plus de rapidité et de rendement possible. L'établissement d'une carte d'utilisation des sols, la courbe d'une crue de fleuve, les variations saisonnières des éléments fertilisants de l'eau d'un fleuve, d'un lac ou d'une rivière, demandent pour avoir une vue d'ensemble suffisante du problème posé, l'analyse d'un grand nombre d'échantillons . C'est pourquoi la presque totalité des dosages effectués au laboratoire peuvent être utilisés pour des analyses en série, ces séries étant généralement de 20 ..

Pour obtenir plus de rapidité, tout en conservant la précision nécessaire, il est de plus en plus fait usage d'appareils tels que l'électrophotomètre et le spectrophotomètre. Ces appareils ont en plus l'avantage très appréciable de n'utiliser que de faibles quantités de substances . C'est ainsi qu'il est possible de faire le dosage de Ca, Na, K dans des eaux faiblement chargées comme celles de la Sisaony à Tananarive, en n'utilisant que 5 cc pour chaque dosage . Un liquide à plus haute teneur, comme le sérum sanguin, ne nécessite qu'un dixième de centimètre cube .

Pour les analyses d'eaux la faible teneur des éléments recherchés élimine d'emblée les dosages pondéraux. Pour les analyses de sol la gravimétrie n'est restée en usage que pour la recherche de certains corps tels que les sulfates, la silice, l'alumine.

Les sols de Madagascar présentent des caractères très divers et très particuliers: sols salés, sols volcaniques, sols latéritiques, etc.... dont l'équivalent ne se trouve pas en Europe. Par contre, diverses études sur des sols présentant des analogies avec ceux de la

Grande Ile ont été faites par des laboratoires américains . Quand les conditions de matériel et d'équipement l'ont permis, les méthodes d'analyses choisies se sont rapprochées de celles utilisées par ces laboratoires .

Les méthodes décrites sont évidemment susceptibles de modifications. Des recherches sont actuellement en cours au laboratoire pour améliorer certains dosages restés anciens, comme ceux de la silice ou de l'alumine, soit pour permettre l'analyse de certains éléments non encore dosés jusqu'à présent, fer libre, oligo-éléments, soit pour mieux adapter certaines méthodes à la nature très particulière des sols de l'Ile .

Analyse des sols

=====

L'analyse porte sur des échantillons séchés à l'air, à l'ombre, et passés au tamis de 2 mm après avoir enlevé cailloux et racines, et les avoir broyés légèrement de façon à émietter les mottes.

Granulométrie.

Le principe de la méthode utilisée est le suivant. Après destruction de la matière organique, oxydes libres et carbonates s'il y a lieu, le sol est mis en suspension par agitation en présence d'un dispersant . La suspension obtenue est ensuite mise à déposer. L'argile, le limon et les éléments inférieurs à 50 μ sont dosés par densimétrie, les sables par décantation, et la séparation sables fins et sables grossiers se fait par tamisage .

40 g. de sol séchés à l'air et tamisés à 2 mm sont mis dans un récipient de 600 cc. On y ajoute 100 cc d'eau et 20 cc d'eau oxygénée à 10 volumes. Après 24 heures de contact, on chauffe 10 minutes. S'il y a encore effervescence on ajoute 20 cc d'eau oxygénée et on laisse encore en contact une demi-journée . On répète cette opération jusqu'à ce que l'effervescence ait complètement cessé .

Dans le cas des sols volcaniques qui contiennent souvent beaucoup de bioxyde de Manganèse réagissant violemment avec l'eau oxygénée il faut au préalable éliminer le MnO_2 . Dans ce but, on ajoute aux 40 g de sol 100 cc d'eau et 2cc5 de solution de bisulfite de Na à 28°B°. On

chauffe ensuite jusqu'au départ complet de SO_2 pendant 1 ou 2 h. On lave à l'eau par décantation, puis on procède à la destruction de la matière organique. Ce procédé est absolument indispensable pour les sols volcaniques de Madagascar et la Réunion. On s'expose, si on passe outre à la destruction du MnO_2 , à recueillir dans les sables des agrégats abondants qui sont dus à de l'argile non dispersé. Ceux-ci peuvent atteindre jusqu'à 40 % du poids.

Par addition d'HCl N/20 on détruit les liens dus aux oxydes libres et on élimine le Ca échangeable qui floccule les argiles. L'acide est ensuite éliminé par lavages à l'eau par décantation.

Dans le cas des sols calcaires, l'acide employé est HCl N/5.

L'appareil utilisé pour l'agitation est un mixer type TAYLOR.

L'hélice du mixer a trois pales dont les bords sont légèrement retournés. Cette disposition évite de casser les grains pendant l'agitation.

L'emploi d'une solution d'hexameta phosphate comme dispersant s'est montré satisfaisant. Des comparaisons faites avec une agitation de 4 heures à l'agitateur rotatif en utilisant la soude 10 % comme dispersant, et une agitation de 10 minutes au mixer avec l'hexameta phosphate montrent que la dispersion est meilleure avec de dernier procédé.

Le sol débarrassé de sa matière organique, des oxydes libres et carbonates et sels solubles s'il y a lieu, est transvasé dans le bol du mixer. On l'amène à environ 200 cc par addition d'eau. On y ajoute 50 cc de la solution I.

Solution I - 100 g hexametaphosphate
 12 g de CO_3Na_2
 eau

L'agitation dure 10 minutes.

Le contenu du bol est alors transvasé dans l'éprouvette d'un litre. On ajuste au trait avec de l'eau. Les grains de diamètre les plus gros se déposant les premiers la mesure de la densité de la suspension permet de déterminer à des temps donnés le diamètre max des grains restant en suspension. La vitesse avec laquelle les grains se déposent dépendant à la fois de la densité spécifique, du diamètre des grains, de la température, de la densité du liquide, une abaque

a été établie qui permet, connaissant la température, la densité du liquide, la densité spécifique 2,65, de déterminer la grosseur des grains après un temps de chute donné. Les lectures se font à 1 mn, 2 mn, 7 mn, 10 mn, 6 h., 17h.30.

Le densimètre utilisé est du modèle suivant : dessin N°

Un étalonnage en est nécessaire .

Après le temps de sédimentation nécessaire à la détermination de l'argile et la dernière lecture au densimètre, la suspension contenant argile et limon est éliminée par décantation. On lave les sables à l'eau plusieurs fois toujours par décantation. Les sables sont recueillis dans un bûcher taré, séchés, pesés; puis la fraction $>200\mu$ est séparé par tamisage sur tamis de 200 μ , puis pesée. Les sables fins sont obtenus par différence entre le poids des sables totaux et celui des sables grossiers.

Séparation des argiles.

La séparation de l'argile d'un échantillon est quelquefois nécessaire soit pour examen aux rayons X, soit pour effectuer un dosage chimique sur cette partie seule. La quantité de sol est alors supérieure à 40 g et l'argile recueillie par décantation de la suspension obtenue après dépôt de 16 h pour 20 cm à 20° C est floculée par HCl, filtrée et lavée longuement à l'eau.

Densité apparente:

Prélèvement d'un volume déterminé de sol sur le terrain grâce à une sonde spéciale. Cette sonde s'enfonce par un poids coulissant qui percute le corps de l'appareil. Le nombre de coups mesure approximativement la compacité du terrain. Un piston chasse ensuite l'échantillon dans un petit sac en toile. L'échantillon est séché à 110° au laboratoire et pesé. Connaissant le volume et le poids nous connaissons la densité apparente .

Densité réelle:

Méthode ordinaire au pycnomètre . Evacuation de l'air sous vide. Utilisation d'un liquide organique toluène ou xylène pour éviter gonflement des argiles.

Porosité:

Elle est déduite de la densité apparente lorsqu'on la possède.
Sinon nous mesurons le volume des mottes au laboratoire : procédé à la

paraffine (mince pellicule de paraffine sur la motte avant de la plonger dans l'eau), ou procédé au mercure (on mesure le déplacement de mercure à l'aide d'un pycnomètre HUBBARD lorsque l'on plonge la motte dans ce pycnomètre). On pèse d'autre part la motte. Du volume et poids on déduit la densité apparente puis la porosité à l'aide de la densité réelle .

Si nous ne désirons pas la densité réelle nous mesurons directement la porosité en faisant absorber du pétrole par la motte. On pèse avant et après .

Perméabilité :

Elle est évaluée sur place à l'aide de l'appareil de MUNTZ ou au laboratoire par percolation sur échantillon remanié/dans un tube de verre et hauteur d'eau constante .

Humidité hygroscopique. (Point de flétrissement)

Cette mesure correspond sensiblement au point de flétrissement (à 98,8 % d'humidité).

Mettre 10 g de sol durant 5 jours dans dessiccateur rempli d'acide sulfurique à 2% en volume, dans lequel on fait le vide. Peser. Mettre à l'étuve à 110 ° . Peser jusqu'à poids constant.

$$\text{HH} = \text{Hygroscopicité ramenée à 100 g de terre} = \frac{(\text{poids du sol sortant du dessiccateur} - \text{poids du sol sec}) \times 100}{\text{poids du sol sec.}}$$

Humidité équivalente .

Le sol est mis dans de petits paniers dont le fond et les parois sont faits de fine toile métallique. Ces paniers posés sur un plan d'eau permettent au sol de s'imbiber par capillarité. Centrifuger ces petits paniers sur fond de coton hydrophile. 20 minutes à 1000 g . Remplir une capsule déjà tarée . Peser. Mettre à l'étuve à 110° . Peser .

$$\text{Humidité équivalente ramenée à 100 g de terre ou HE} = \frac{(\text{Poids de sol humide} - \text{poids de sol sec}) \times 100}{\text{poids de sol sec}}$$

PH et conductibilité électrique .

La quantité de sol pesé est soit 20 g, soit 50 g suivant que la mesure de conductibilité électrique est suivie ou non des dosages des chlorures, sulfates, bicarbonates solubles, ces dosages s'effectuant sur le même prélèvement .

L'échantillon pesé est introduit dans un erlenmeyer. On ajoute 5 fois son poids d'eau distillé et on agite une heure à l'agitateur mécanique . Après repos d'une heure, le pH est déterminé sur la suspension au pH mètre à électrode de verre. L'appareil utilisé est le pH mètre de poche Ponselle. Auparavant le pH mètre a été étalonné par deux tampons de valeurs différentes. Les tampons utilisés au laboratoire ont respectivement des valeurs de 3,95 et 6,9 .

tampon PH 6,9

6 parties de solution de phosphate disodique $PO_4Na_2H, 2 H_2O$
N/5 soit 11 g 876/litre.

4 parties de solution de phosphate monopotassique PO_4KH_2 N/5
soit 9,078/litre.

tampon PH 3,95

5,5 parties de solution de citrate disodique 1/10 mol.

4,5 parties de HCl N/10.

Le tampon 3,95 contenant du citrate de soude doit être renouvelé dès l'apparition des moisissures vertes.

Sur une prise séparée de la suspension, on détermine la résistivité électrique. L'appareil utilisé, pont de Kohlraush de Chauvin et Arnoux à vibreur, consiste en un pont dont une des branches comprend une cuve qu'on remplit de suspension jusqu'à obtenir l'affleurement à deux points. Un système de résistance réglable permet d'égaliser la résistance de la cuve et un écouteur permet de déterminer le point de son minimum . La cuve est étalonnée avec une solution de CLK à 0,5% dont la résistivité est exactement connue et égale à 1210 ohms à 18° .

Soit R la lecture donné par l'appareil, le coefficient de cuve sera : $k = \frac{1210}{R1}$

Pour la mesure de la résistivité des suspensions de sol si R_2 est la lecture donnée par l'appareil, on aura :

Résistivité de la suspension $R = K R_2$

La conductivité étant l'inverse de la résistivité : $C = \frac{I}{kR_2}$.

Quand la mesure n'est pas faite sur des solutions à 18°, une table de coefficients permet de calculer la résistivité exacte d'après la valeur trouvée pour une température C.

Dans la mesure de la conductivité on peut déduire grossièrement la teneur en sels solubles en utilisant un coefficient empirique qui varie suivant les sols. Nous utilisons : sels solubles

$$\text{o/oo} = \frac{3750}{k R_2} .$$

La conductibilité d'une solution variant avec la composition des anions et cations des sels dissous, la teneur en sels solubles ainsi obtenue ne peut être qu'une approximation et ne peut être comparée aux résultats donnés par la pesée exacte d'un extrait sec de suspension de sol filtré à la bougie de Chamberlain. Ce dernier procédé est extrêmement long et fastidieux et ne peut s'adapter à des analyses en série. Alors que la mesure de la conductivité donne très rapidement l'ordre de grandeur de la teneur en sels solubles d'un sol.

Dosage des chlorures solubles .

Le reste de la suspension obtenue par agitation de une partie de sol dans 5 parties d'eau et dont une partie a servi à la mesure de la conductibilité électrique et du pH, est filtrée mais non lavée, et une partie aliquote du filtrat est séparée pour le dosage des chlorures. En général, cette prise est de 50 cc, ce qui correspond par conséquent à 10 g de sol, les chlorures sont dosés volumétriquement par une solution de nitrate d'argent N/50 en présence de chromate de K comme indicateur; la solution vire du jaune au rouge brique .

Soit N le nombre de cc utilisé de la solution de nitrate d'argent N/50 : 1 cc de cette solution correspond à 0 mg 71 de Cl. Comme le poids de sol correspondant est de 10 gr la teneur en chlore est donné par l'expression :

$$\text{o/oo en Cl} = \frac{N \text{ cc} \times 0,71 \times 1000}{10.000} = 0,071 N \text{ cc.}$$

Dosage des sulfates solubles .

On se sert du même filtrat que pour le dosage des chlorures. On en prend une partie aliquote, la prise est en général de 100 cc ce qui correspond par conséquent à 20 g de terre. Si le sol contient beaucoup de gypse les résultats seront trop faibles, le gypse n'est pas remis en solution dans une suspension dont le rapport sol/eau égale 1/5. Ceci arrive rarement à Madagascar. Dans ce cas particulier, le dosage du sulfate se fait sur une prise à part; dans la suspension l'eau est remplacée par HCl dilué.

Si le filtrat est clair, on acidifie la solution par l'acide chlorhydrique. On fait bouillir. Si l'addition d'acide chlorhydrique a provoqué une effervescence signalant la présence de carbonate, l'ébullition est prolongée jusqu'à cessation complète de mousse, puis les sulfates sont précipités à ébullition, et goutte à goutte par une solution de Cl_2Ba à 10%. Les sols de Madagascar présentent souvent l'inconvénient d'être dispersés malgré une assez forte teneur en sels solubles et le filtrat dans lequel on veut doser les sulfates contient assez souvent des suspensions colloïdales passant à travers les filtres. La prise de 100 cc est alors acidifiée par ClH ce qui floccule les colloïdes. On filtre, lave à l'eau chlorhydrique chaude, et on précipite alors les sulfates sur le filtrat clair ainsi obtenu. Le précipité de sulfate de Ba est laissé au repos une nuit, puis filtré sur un filtre sans cendre, lavé à l'eau chlorhydrique chaude, puis à l'eau distillée, séché et pesé, soit n milligrammes le poids de précipité obtenu, le poids du sol correspondant au dosage est de 20 g. Un mg de SO_4Ba correspond à 0,343 mg de SO_3 , le pourcentage de SO_3 est alors :

$$\text{o/oo SO}_3 = \frac{n \times 0,343 \times 1000}{20.000} = \frac{0,343 n}{20} = 0,171 n.$$

Dosage des carbonates et bicarbonates solubles

Si la mesure du pH a donné des valeurs élevées, il peut être intéressant de rechercher la teneur en carbonates et bicarbonates. le dosage se fait sur le même extrait que pour les chlorures et sulfates. La prise est en général de 50 cc ce qui correspond à 10 g de sol.

Dosage des carbonates

La valeur du pH est supérieure à 8,4.

50 cc exactement du filtrat sont versés dans une capsule en porcelaine blanche. On se sert de phénolphthaleine comme indicateur et on titre à l'acide chlorhydrique N/10 jusqu'à disparition de la couleur rose. Ce point correspond au passage des carbonates à l'état de bicarbonate. Appelons Vi le nombre de cc utilisés :

1 cc de ClH N/10 correspond à 6,1 mg de CO³

Pour 50 cc, soit 10 g. de sol, le pourcentage est donné par la formule : o/oo CO₃ = $\frac{Vi \times 6,1 \times 1000}{10.000} = 0,61 Vi$

Dosage des bicarbonates

A la liqueur maintenant incolore on ajoute 2 gouttes de méthyl orange et on dose à l'acide chlorhydrique jusqu'à virage du jaune au rosé. Soit V2 le nombre de cc utilisés, 1 cc de ClH correspond à 6 mg 1 de CO³H, le pourcentage de bicarbonate est donné par la formule :

$$o/oo CO^3H = \frac{(V_2 - V_1) \times 6,1 \times 1.000}{10.000} = (V_2 - V_1) 0,61$$

Dosage du calcaire

L'appareil utilisé est le calcimètre Bernard. Le dosage est basé sur le volume de CO₂ dégagé par l'attaque d'un poids connu d'échantillon en présence d'HCl. Ce volume dépendant de la température et de la pression atmosphérique, on étalonne l'appareil avec un poids connu de CO₃Ca au moment du dosage des échantillons.

Peser 0 g 400 de CO₃Ca. Introduire dans la fiole conique et régler l'appareil au zéro à l'aide de la boule. Verser 5 cc 3 d'HCl $\frac{1}{2}$ par le tube à robinet.

Descendre progressivement la boule de façon à ce que les niveaux de la boule et du tube soient les mêmes. On lit le volume dégagé.

Opérer de la même façon avec un poids de terre tel que le volume de gaz dégagé se rapproche de celui dégagé par l'étalon de CO_3Ca .

Soit V le volume de gaz correspondant à 0,4 de CO_3Ca

U celui correspondant à la prise d'essai

P le poids en g de la prise d'essai

$$\text{taux de calcaire } k \% = \frac{0,4 \times U \times 100}{V \times P}$$

Dosage de l'azote total

a) Principe. - Le principe général du dosage est celui de la méthode de Kjeldhal.

b) Mode opératoire. - Dans un matras de 300 cc on introduit 1 g de terre finement pulvérisé puis le catalyseur (0,2 g du mélange à parties égales; sulfate de cuivre, sulfate de potassium finement broyés pour chaque cc d'acide sulfurique) et enfin une quantité connue d'acide sulfurique concentré pur; 20 cc suffisent généralement mais dans certains cas il peut être nécessaire d'en utiliser une plus grande quantité (terres ^{très} calcaires). On agite pour homogénéiser le contenu du matras que l'on chauffe ensuite, incliné et bouché par un petit entonnoir sous une hotte bien ventilée, d'abord doucement, sur une petite flamme, puis fortement jusqu'à ébullition de l'acide. On continue le chauffage pendant une heure au moins après la fin apparente de l'oxydation du carbone qui se manifeste par teinte claire, blanc jaunâtre du liquide. Après refroidissement on rince l'entonnoir et on ajoute avec précaution 100 cc d'eau environ dans le matras, on agite, on laisse reposer puis on lave plusieurs fois le résidu par décantation tout en entraînant le moins possible. On complète à 200 cc environ, on ajoute de la lessive de soude jusqu'à réaction franchement alcaline et on distille aussitôt l'ammoniac par entraînement à la vapeur.

Au laboratoire, une modification de l'appareil permet de doubler le nombre de dosages d'azote. Le générateur de vapeur est relié à deux tubes amenant la vapeur chacun dans un matras de Kjeldahl. Le générateur de vapeur doit être assez gros (3 l.) et l'ébullition violente .

L'ammoniaque entraînée se dissout dans l'eau du becher où trempe l'extrémité du réfrigérant. Elle est dosée directement par ClH N/140. Soit V_1 cc le nombre de cc HCl N/140 nécessaire pour le dosage . Soit V_2 cc le nombre de cc HCl N/140 trouvé dans l'essai à blanc.

1 cc HCl/140 correspond à 1 N/140 = 14 mg/140 = 0,1 mg N

le pourcentage d'N est donné par la formule

$$N \text{ o/oo} = (V_1 - V_2) \times 0,1$$

Dosage du Carbone

La quantité de sol à prendre pour le dosage du carbone est variable suivant sa nature. En général pour les sols très organiques (qui se remarquent très souvent par leur coloration noirâtre due à l'humus) on prend une quantité faible variant entre 0,1-0,5 g à 1 gramme.

Pour les sols rouges latéritiques, on prend au contraire un poids assez élevé 4-8 et ne dépassant pas 10 grammes. Pour les sols normaux, on prend 2 à 4 grammes pour le dosage.

Mode Opératoire. Le sol est mis dans un erlenmeyer de 250cc sec. On y verse successivement 10 cc d'une solution à 8 % de bichromate de potasse et 15 cc d'acide sulfurique pur. Un entonnoir est adjoint immédiatement au récipient pour empêcher toute projection. On porte sur réchaud et on fait bouillir exactement 5 minutes (1). On laisse refroidir et on dilue à 250 cc avec de l'eau ordinaire dans une fiole jaugée. La solution filtrée est passée à la colorimétrie en se servant du filtre rouge.

(1) Méthode Anne

On aura soin de faire, au préalable, un témoin qui s'obtient avec une solution comportant 10 cc de bicromate de K à 8 % et 15 cc de SO_4H^2 pur, portée au début de l'ébullition et diluée à 250 cc comme précédemment. On filtre, en colorimètre (2).

La valeur du témoin est à retrancher de chacune des déterminations.

Remarque : La coloration verte accentuée de la solution après dilution indique que le dosage est à refaire avec une quantité moindre de sol. Au contraire, si elle est rouge approchant celle du témoin, on aura avantage à augmenter le poids de sol pris au début sans dépasser toutefois 10 grammes.

Dosage de l'humus

=====

Prendre 10 gr de sol dans un erlenmeyer. Y verser 50 cc environ d'HCl au 1/4 pour le décalcifier. Agiter vigoureusement. Lessiver 3 fois la pâte avec de l'eau ordinaire. Laisser se décanter après chaque opération. Jeter le liquide surnageant. Attaquer le sol décalcifié et lessivé, par 100 cc de NaOH N/20. Laisser au repos une nuit. Le lendemain, prélever du jus surnageant une certaine quantité suivant que sa coloration est plus ou moins prononcée. Pour les sols humifères, dont le jus est fortement coloré, on prélève en général, une faible quantité variant entre 2 et 5 cc. Oxyder l'humus par le permanganate $\frac{N}{10}$ en faisant bouillir sur réchaud. Ajouter un excès d'acide oxalique $\frac{N}{10}$ et titrer en retour par le permanganate $\frac{N}{10}$. Le permanganate utilisé correspond à la matière humique totale. 1 cc correspond à 1 mg O₂ de matière humique. Sur l'extrait sodique du sol, prélever un autre aliquote 2,5 cc ou 10 suivant les sols. Verser la solution prélevée dans un bécher et précipiter l'humus par une quantité de

(2) Modification Graham's method for determining soil organic matter by colorimetric analysis. R. Carolan, 1948, Soil Science, vol. 66 p. 241.

SO_4H^2 pur égale au 1/10e de son volume. Laisser reposer une nuit. Filtrer. Laver le précipité avec SO_4H^2 N/10. Frotter le bécher qui contenait la solution avec un agitateur à bout caoutchouté pour enlever les particules adhérentes aux parois.

Dissoudre le précipité sur filtre par une solution de soude N/10. Recueillir le jus dans un erlenmeyer. Ajouter une quantité connue de MnO_4K N/10 (en général 10 cc). Porter 10 minutes à l'ébullition sur réchaud.

Si la coloration violette du permanganate ne persiste pas, il y a lieu d'en ajouter encore une quantité connue à la solution. Retirer, ajouter successivement 5 cc de SO_4H^2 au 1/5 et une quantité d'acide oxalique N/10 égale à celle du MnO_4K . Titrer en retour et à chaud avec MnO_4K N/10. 1 cc de MnO_4K N/10 correspond à 1 mmg **02** d'acide humique .

Les acides fulviques sont déduits de la différence entre les résultats obtenus pour la matière humique ^{totale} et ceux donnant les acides humiques.

Dosage des bases échangeables

25 g de terre séchés à l'ombre et passés au tamis de 2 mm sont épuisés sur filtre par 500 cc d'une solution d'acétate d'ammonium normale et de pH 7. Le liquide est recueilli dans une fiole jaugée de 500 cc.

Sur ce filtrat sont fait les prélèvements suivants :

50 cc pour le dosage de K par spectrophotométrie de flamme
50 cc "- du Na "-
50 cc "- du Ca "-
20 cc "- du Mg par colorimétrie.

DOSAGE du Na et K échangeables

Ces dosages se font au spectrophotomètre de flamme sur le percolat, tel quel sans séparations préalables des autres cations. L'appareil utilisé est un Beckman DU possédant un photomultiplicateur d'électrons. La source d'excitation est fournie par un mé-

lange d'oxygène et d'acétylène dont les pressions sont respectivement de 12 à 5 pounds/square inch. Le brûleur contient un dispositif aspirant le liquide à doser, pour le pulvériser dans la flamme. Pour une longueur d'onde caractéristique de l'élément les déviations du galvanomètre sont proportionnelles à la concentration de la solution. Le principe du dosage est le suivant : les liqueurs contenant des quantités connues de l'élément cherché sont pulvérisées dans la flamme et les déviations du galvanomètre correspondantes permettent de tracer une courbe des déviations en fonction de la concentration. Il suffit de reporter sur la courbe la déviation obtenue pour la liqueur à doser. Ceci n'est vrai que pour la solution ne contenant pas d'ions gênants. La liqueur utilisée pour le dosage des Na et K échangeables contient en plus, différents anions et cations dont la présence se traduit par des interférences dans les valeurs obtenues; la liqueur utilisée contient surtout de l'acétate d'ammonium, du Na, K, Ca, Mg. L'erreur due aux ions gênants, augmente avec leur concentration, puis atteint une valeur constante pour les grosses concentrations. On se place donc dans ce cas là, c'est la méthode des "tampons de radiation" qui consiste à apporter un excès des ions interférents.

Les solutions étalons sont des solutions d'acétate d'ammonium. 50 cc de chaque étalon et de chaque solution à doser sont additionnés de 1 cc d'une solution saturée de chlorures des ions gênants : Na, Mg, Ca pour le K; Mg, K, Ca pour le Na.

La longueur d'onde utilisée pour le Na est : 588,5 m μ
le K : 768 m μ

Les résultats obtenus pour les dosages du Na et K comparés à ceux donnés par des méthodes chimiques ont été satisfaisants.

Dans le cas de sols contenant des sels solubles, une préparation préalable est faite avant la percolation à l'acétate d'ammonium. Si la mesure de conductibilité indique une teneur appréciable en sels solubles, et si le dosage des sulfates solubles donne des teneurs faibles en sulfate, les 25 g d'échantillon sont introduits dans un erlenmeyer contenant 10 cc d'alcool. On dissout

par agitation et on filtre et lave plusieurs fois à l'alcool. On laisse sécher l'alcool avant d'opérer la percolation puis le dosage des éléments échangeables s'effectue comme précédemment. Si le sol contient beaucoup de sulfate de chaux, les lavages à l'alcool ne pourront pas éliminer tout le sulfate. On fait alors une percolation à l'acétate d'ammonium normalement. Sur une autre prise de 25 g on effectue une percolation à l'eau et dans le filtrat on dose CaO , MgO , K^2O , Na^2O solubles, la différence entre les résultats obtenus pour chacune des deux percolations donne la teneur en éléments échangeables.

Dosage du Ca échangeable

L'émission de flamme du Ca est sensible à la présence du Na, K, Mg, et aussi à la présence de $\text{SO}_4 =$ et $\text{PO}_4 \equiv$. Il n'est donc pas possible de rechercher le Ca par spectrophotométrie sur l'extrait à l'acétate d'ammonium tel quel.

Méthode du tampon. Dans le cas de sols non salés, on peut éliminer l'erreur due à la présence des cations gênants Na, K, Mg et celle du $\text{PO}_4 \equiv$ en utilisant un tampon contenant ces quatre ions. Il faut de plus que le tampon soit acide pour éviter la précipitation des phosphates de fer, Ca, Al.

Composition du tampon : 4 cc HCl concentré,
1 g 245 de PO_4K_2

Ajuster à 100 cc avec une solution saturée de $\left(\begin{array}{l} \text{ClNa} \\ \text{Cl K} \\ \text{Cl}_2\text{Mg} \end{array} \right.$

Ajouter 1 cc de tampon 50 cc d'extrait à l'acétate d'ammonium. Passer au spectrophotomètre de flamme.

Longueur d'onde = 554 m μ

Le dosage est difficile, la présence d'une grosse quantité de phosphate obturant très souvent le brûleur. De plus la méthode ne s'applique pas au cas des sols salés.

Méthode aux résines échangeuses d'ions

Cette méthode permet d'éliminer l'influence des sulfates et phosphates. La résine utilisée est la Résine A.230 qui a les mêmes caractéristiques que l'Amberlite IR4B employée généralement pour l'élimination de ces anions. Pouvoir d'échange entre pH2 et pH7 .

Evaporer à sec 50 cc d'extrait à l'acétate d' NH_4 . Reprendre très soigneusement par 15 cc d' HCl N/50 . Laisser en contact $\frac{1}{2}$ heure. Passer sur colonne. Ecarter les 15 premiers cc qui correspondent au liquide de lavage contenu antérieurement dans la colonne. Recueillir ensuite le percolat dans un ballon de 50 cc. Laver plusieurs fois avec un peu d' HCl N/50 jusqu'au trait .

Vitesse de percolation : 2 gouttes/s.

Ajouter 1 cc d'une liqueur saturée de Cl_2Mg , ClNa , ClK . Faire une gamme contenant de 0 à 200 ppm de Ca, et autant de liqueur de tampon que les échantillons à doser et passer au spectrophotomètre de flamme.

Caractéristiques des colonnes :

hauteur = 10cm

Volume = 15,6 cc

Pouvoir d'échange exprimé en CO_3Ca : 125 mg.

Régénération de la résine

Cette régénération doit être plus ou moins fréquente suivant qu'on a affaire à des extraits de sols salés ou non .

Placer la résine dans un grand ballon . Pour 300 gr de résine: ajouter 600 cc de CO_3Na_2 à 5 %. Remuer, laisser reposer $\frac{1}{2}$ heure. Décantier le liquide surnageant et répéter l'opération deux fois encore. Puis laver à l'eau par décantation. Traiter la résine

par 4 fois 600 cc₃ d'HCl 5 %. Laisser en contact 2 heures. Décantier.

Dosage de la magnésie échangeable

Le procédé est basé sur l'emploi de la coloration donnée par la magnésie.

La magnésie donne avec le jaune de titane en milieu alcalin une laque rouge cerise. Quand la teneur en magnésie est comprise entre 0 et 12 ppm, cette laque peut être maintenue en suspension. La couleur passe progressivement de la couleur jaune du jaune de titane pour une teneur 0, à une couleur rouge cerise pour une teneur de 12 ppm. En colorimétrant des suspensions données par des liqueurs de teneur connue en magnésie on obtient une courbe régulière. C'est cette courbe qu'on utilise pour la dosage de la magnésie échangeable.

Les interférences principales sont dues à la présence de Ca et d'Al₂O₃. A partir d'une teneur limite en Ca et Al, l'erreur est toujours la même. On se place donc dans ce cas.

Réactifs

SO₄H₂ 0,5 cc de SO₄H₂ concentré/litre

Solution d'alun 0g450 d'alun/litre

Solution saturée de SO₄ Ca

Solution jaune de titane 0g500/l

Solution de soude 200 g/l

Solution d'amidon soluble 6 g/l

Solution étalon de MgO 1g222 de SO₄Mg.7H₂O/l

1 cc de cette solution correspond à 0 mg 200 de MgO

A 20 cc d'extrait à l'acétate d'ammonium pipetés exactement et versés dans une fiole de 100 cc, on ajoute successivement :

1 cc de SO₄H₂

20 cc de solution de SO₄Ca

10 cc de solution d'alun

4 cc de solution d'amidon

Amener à 90 cc environ avec eau distillée et agiter.

Verser ensuite 1 cc de jaune de titane. Agiter, puis verser 4 cc de soude - ajuster au trait, agiter.

Faire une gamme étalon de la même façon. Les étalons contenant respectivement 0 cc, 0,5, 1 cc, 2, 4, 6, cc de solution de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ce qui correspond à 0, 1, 2, 4, 8, 12 ppm de MgO.

On passe au colorimètre après une $\frac{1}{2}$ heure de repos. On utilise un filtre rouge.

La solution de jaune de titane vieillissant sous l'influence du temps et de la lumière, il est préférable de refaire la gamme étalon à chaque fois.

Calcul

Le prélèvement de 20 cc correspond à 1000 mg de terre

1 cc de solution correspond à 0,2 mg de MgO

1 cc de solution étalon correspond à 0,2 % de MgO

soit 1 meq de MgO

Si la teneur en MgO est supérieure à 12 ppm la laque précipite et il n'est plus possible de colorimétrer. On prend alors un prélèvement plus petit de 10 cc ou 5 cc. Dans ce cas, 1 cc de solution étalon correspond respectivement à 2 meq et 4 meq de MgO.

Dans de rares cas où la teneur en magnésie est très faible et la teneur en phosphate forte le dosage donne de mauvais résultats. La méthode suivante est plus longue mais d'emploi plus général.

Pipeter 20cc d'extrait de sol à l'acétate d'ammonium. Amener à sec, calciner légèrement jusqu'à élimination de la matière organique. Reprendre par 0 cc 2 de soude à 20 %. Laisser digérer 1 heure puis reprendre par l'eau et filtrer dans un ballon de 100 cc.

Ajouter 4 cc de solution d'amidon

2 cc de jaune de titane

4 cc de soude

Ajuster à 100 cc avec de l'eau distillée

Comparer à une gamme contenant 0 à 12 ppm de MgO et les mêmes réactifs que ci-dessus.

Phosphate assimilable d'après la méthode Truog.

Principe

Le P facilement assimilable s'extrait par une liqueur acide faible tamponnée à pH 3 par du sulfate d'ammonium. Il est dosé par réduction du phosphomolybdate par le chlorure stanneux et colorimétrie du complexe bleu formé.

Réactifs

SO_4H_2 0,002 N = { 20 cc de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ sont amenés à 10 l.
tamponné { on y verse 30 g de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

Réactif molybdique

25 g de molybdate d'ammonium sont dissous dans 200 cc d'eau
28 cc de SO_4H_2 concentrés sont dilués lentement à 800 cc
Verser après refroidissement la solution de molybdate dans l'acide sulfurique .

Dissoudre 25 g de chlorure stanneux dans un litre d'Hcl dilué à 10 % . Préserver la solution du contact de l'air par une couche d'un cm d'huile de vaseline . Utiliser de préférence un flacon à tubulure inférieure muni d'un robinet .

Solution étalon de phosphate

Peser 1 g 917 de phosphate monopotassique et dissoudre dans un litre d'eau . Prendre 100 cc de cette solution et diluer à 1 litre .

1 cc = 0,1 mg de P_2O_5

2 g de sol sont agités pendant $\frac{1}{2}$ heure avec 400 cc de liqueur d'extraction . On filtre et on recueille 50 cc de filtrat limpide auxquels on ajoute 2 cc de réactif sulfomolybdique. Après agitation, on ajoute 3 gouttes d'une solution de chlorure stanneux. On agite à nouveau et on compare la teinte obtenue à celle donnée par la solution étalon contenant une quantité connue d'acide phosphorique et traitée exactement de la même façon. La comparaison doit se faire dans les 10 à 15 minutes qui suivent l'addition de chlorure stanneux. La comparaison des intensités se fait à l'électrophotomètre Meunier en utilisant un filtre jaune.

Capacité d'échange

Après passage de la solution d'acétate d'ammonium, le sol est lessivé d'abord avec de l'alcool à 50° neutralisé. Rejeter le filtrat, ensuite percoler avec une solution à 10 % de chlorure de sodium additionnée de 4 cc d'HCl pur par litre. Le filtrat de cette percolation avec la solution de ClNa est recueilli dans une fiole jaugée et amènera 250 cc. Prélever 50 cc de ce jus dans un matras et procéder à la distillation.

Le distillat est titré avec HCl N/14.

Ce prélèvement de 50 cc/250 cc correspond à 25 g/5 de sol =
5 g de sol.

1 cc HCl N correspond à 1 milliéquivalent pour 5 g.

1 cc HCl N/14 correspond à 20/14 milliéquivalents pour 100 g

Si V est le nombre de cc de HCl N/14 employés pour le dosage

$$\text{La capacité d'échange } T = \frac{V \text{ cc} \times 20}{14} = V \text{ cc} \times 1,428$$

Dosage du manganèse échangeable

25 g de terre sont agités avec 250 cc d'acétate d'ammonium N à pH 7 pendant 30 minutes - la liqueur obtenue après filtration est réduite à un petit volume sur bain-marie puis transvasée dans une capsule. On évapore à sec puis on calcine à 350° C - le résidu est repris par 20 cc d'acide nitrique N/10 chaud. On ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent N/10 et 1 g de persulfate d'ammonium solide - la couleur du permanganate se développe après quelques minutes de chauffage - Après refroidissement, on transvase dans des tubes calibrés et on compare avec une gamme contenant des quantités de manganèse croissantes et connues, transformées en permanganate par le même procédé que l'échantillon à analyser.

Dosage du manganèse facilement réductible

Les 25 gr de terre épuisés par l'opération précédente sont renis dans le flacon à agitation avec 250 cc d'acétate d'ammonium normal à pH 7 additionné de 0,2 % d'hydroquinone au moment de l'emploi. On agite une heure.

La liqueur obtenue après filtration est ajustée exactement à 250 cc - et on prend une partie aliquote en général 50 cc sur laquelle on répète les opérations indiquées dans la première partie; l'intensité de la couleur du permanganate obtenue est comparée à la même gamme que précédemment.

Attaque au triacide

Le sol tamisé au tamis de 1 mm et séché à l'étuve est attaqué par le réactif triacide. Sur le résidu laissé par l'attaque, on détermine le quartz et la silice des silicates, sur le filtrat on dose successivement le fer, l'alumine et le titane .

Réactif de l'attaque : 4 vol. de SO_4H_2
2 vol. de HCl
1 vol. de NO_3H

Mode opératoire : Peser exactement 1 g de sol dans une capsule en porcelaine. L'attaquer ensuite par 30 cc environ de réactif et le laisser évaporer sur la bain de sable. Une fois à sec, on recommence l'opération avec un peu moins de **réactif**.

On reprend le contenu de la capsule avec une solution d'HCl au $\frac{1}{2}$. On laisse au contact quelques minutes puis on verse sur filtre et on lave à l'HCl au 1/10e jusqu'à disparition de la couleur jaune due au fer. On termine par un lavage à l'eau chaude et on amène le filtrat à 500 cc dans une fiole jaugée . Sur ce filtrat initial, on aura à doser les hydroxydes, le fer, le titane.

Sur le filtre, on a le résidu inattaqué composé en majeure **partie** par du quartz et la silice des silicates.

La silice combinée est lessivée sur filtre par une solution de **soude à 2%**. Le filtrat est recueilli dans une fiole de 250 cc.

Le dosage de la silice combinée se fait suivant la méthode préconisée par P.Ségalem (1).

(1) Détermination des rapports Silice/Alumine et Silice/hydroxydes des sols.- P. Ségalem - Mémoires de l'Institut Scientifique de Madagascar, série D, tome VI, 1954.

On homogénéise la solution en l'agitant par retournement.

On effectue simultanément " un à blanc " qui va servir de témoin avec un entonnoir et une fiole de 250 cc de la même façon, de manière à tenir compte de la silice qui peut provenir de l'attaque de la verrerie.

I. Dosage de la silice

25 cc sur 250 cc de l'extrait sodique est introduit dans un erlenmeyer de 500 cc contenant 20 cc d'Hcl pur. On le porte à 80-90° sur le réchaud puis on le refroidit rapidement et dilue à 150 cc.

Verser quelques gouttes de Bleu de Thymol.

Introduire ensuite quelques grammes de soude en pastilles jusqu'à ce que la solution passe du rose au bleu, puis verser dans l'ordre :

8 cc d'Hcl au 1/10

5 cc de CH_3COOH au 1/3

10 cc de Molybdate d'ammonium à 10 %

Agiter une minute, puis porter au bain-marie bouillant pendant 10 à 12 minutes. Retirer, ajouter 40 cc d'Hcl, au 1/2, puis rapidement à la burette 65 cc de réactif à la quinoléine (solution contenant 20 cc de quinoléine pure, 25 cc d'Hcl concentré, 800 cc d'H₂O). Agiter vigoureusement. Le précipité doit se former rapidement au fond de l'erlenmeyer. Si ce n'est pas le cas, ou si le précipité est blanchâtre, le dosage est à refaire. Reporter sur bain-marie pendant 5 minutes.

Recueillir sur filtre le précipité. Entraîner ensuite filtre et précipité dans l'erlenmeyer après lavage à l'eau chaude, puis ajouter 20 à 30 cc d'NaOH/N, bien agiter de manière à faire disparaître toute trace jaune, verser quelques gouttes d'indicateur mixte : rouge de Crésol - Bleu de Thymol. Ecraser dans un mortier 0,1 gr de rouge de crésol avec 5,3 cc d'NaOH N/10. Diluer à 100 cc. Dissoudre 0,1 gr de Bleu de thymol dans 20 cc d'alcool. Ajouter 2,1 cc NaOH N/10. Diluer à 100. Mélanger les 2 solutions. Neutraliser l'excès de soude avec l'Hcl N/2.

On aura eu soin de prélever 25 cc/250 cc sur la fiole témoin et d'en effectuer aussi le dosage de la silice. On retranche de chacune des déterminations la valeur du témoin, qui s'obtient en retranchant du nombre de cc d'NaOH N ayant suffi à dissoudre le précipité; celui d'Hcl N trouvé sur la burette.

En général 20 cc d'NaOH N suffisent pour dissoudre le précipité. On a trouvé par exemple, après lecture sur la burette 38 cc d'Hcl N/2, on divise ce nombre par 2 et on a 19 cc d'Hcl N.

La valeur du témoin = 20 - 19 = 1

Il suffit par la suite de retrancher cette valeur de celle de chacune des déterminations.

Calcul des résultats : nx la valeur des déterminations
no celle du témoin

1 cc NaOH N = 0,02513 gr de SiO₂

$$\boxed{! \text{ SiO}_2\% = nx - no \times 0,02513 \times 100 !}$$

II - Le résidu restant sur filtre après le passage de la solution sodique est ensuite lavé à l'eau chaude et calciné. On le pèse et on effectue le pourcentage .

Soit p le poids du résidu trouvé après calcination

$$\boxed{! \text{ Résidu } \% = p \times 100 !} \quad \underline{\text{sol égal à 1 gramme}}$$

III - Précipitations des Hydroxydes

Prélever 100 cc/500 du filtrat initial . Le mettre dans un bécher de 250 cc. Le concentrer sur le bain de sable à 20 ou 25 cc. Ajouter à la solution concentrée quelques gouttes de Bleu de Bronothymol. Précipiter ensuite les hydroxydes avec de l'ammoniaque que l'on aura soin de verser goutte à goutte avec une pipette jusqu'au neutralisation de la solution c'est-à-dire réapparition de la coloration bleu verdâtre du colorant.

Recueillir sur filtre le précipité. Trouer ensuite le filtre entraîner une seconde fois le précipité, avec de l'eau chaude dans un bécher de 250 cc. Ajouter quelques cc d'Hcl concentré pour le

dissoudre. Recommencer à concentrer la solution et précipiter les hydroxydes.

C'est le précipité des hydroxydes recueilli une seconde fois sur filtre que l'on calcine et que l'on pèse.

Soit P le poids des hydroxydes après calcination pour un prélèvement de 100 cc/500 sur le filtrat initial, après l'attaque de 1 gramme de sol.

$$\text{Hydroxydes \%} = P \times \frac{500}{100} \times 100$$

$$\boxed{! = Px500!}$$

IV - Dosage du Fer

Réactifs (a) chlorure stanneux

2 g 5 de SnCl^2 sont dissous dans 100 cc d'H cl concentré. Diluer à 100 dans un ballon. Recouvrir ensuite la surface d'une couche d'huile de vaseline pour empêcher toute oxydation .

(b) Solution phospho-manganeuse

25 grammes de sulfate de manganèse

69 cc d'Acide phosphorique

65 cc d'acide sulfurique

Amener le tout à 500 cc.

(c) Solution saturée de chlorure mercurique

(d) Solution de permanganate de potassium N/10

Mode opératoire -

Prélever 100 cc/500 cc du filtrat initial. Le mettre dans un erlenmeyer de 500 cc. Le porter ensuite sur réchaud, au voisinage de l'ébullition, le retirer du réchaud. Faire tomber goutte à goutte du chlorure stanneux jusqu'à la disparition complète de la coloration jaune. Ajouter un peu d'eau distillée et verser dans l'ordre :

5 cc de chlorure mercurique

8 cc de solution phospho-manganeuse

Refroidir brusquement dans un courant d'eau froide. Diluer fortement. Titrer ensuite le fer ferreux à la solution de permanganate N/10.

1 cc de permanganate correspond à 7,984 mg de fer.

Soit n le nombre de cc de permanganate.

Poids du fer pour 1 gramme = $\frac{n \times 7,984 \times 500 \times 100}{100 \times 1000}$

$\text{Fe}^{2+} \% = n \times 3,992$

V - Dosage du Titane - Dans un tube à essai, placer 5cc/500 du filtrat initial. Ajouter 1 cc d'acide phosphorique pour faire disparaître la coloration jaune due au fer. Diluer à 100 cc avec de l'eau distillée. Agiter. Verser 7 gouttes d'eau oxygénée, pour faire apparaître la coloration jaune du Titane.

On a soin, au préalable, de faire un témoin. Prendre 1 cc de chlorure ferrique. Ajouter 2 cc d'Hcl au 1/2. Chasser la couleur jaune avec 1 cc de PO^4H^3 . Diluer à 10 cc, verser 7 gouttes d' H^2O^2 .

On les porte ensuite à l'électro-photomètre. La valeur du témoin T est à retrancher de celle de chacune des déterminations.

Les échantillons sont comparés à 1 gramme allant de 0 à 250 ppm TiO_2 .

Perte au feu.

Peser un poids connu de sol (1 gramme) que l'on place dans une capsule de quartz. On le porte au rouge dans un four à soufflet. Et on établit la différence.

Soit P le poids de sol pesé à la balance de précision

P' son poids après calcination

Perte au feu = $P - P'$

$$\% = (P - P') 100$$

Attaque nitrique

Cette attaque est utilisée pour le dosage de la chaux totale, du phosphore total, de la potasse totale (réserve minérale du sol).

10 g de sol sont attaqués 5 heures au bain de sable par 100 cc d'acide nitrique concentré. On filtre et lave à l'eau distillée

chaude et acidulée par l'acide nitrique. Le filtrat est ajusté à 500 cc; 100 cc sont séparés pour le dosage du phosphore.

Dosage du phosphore total suivant la méthode de Lorentz

Les 100 cc prélevés sont amenés à sec, puis repris par 10 cc d'acide nitrique au 1/4 chaud, puis par l'eau chaude. Après filtration pour séparer la silice insolubilisée, on procède à la précipitation du Phosphore.

Réactifs

Réactif molybdique : une solution de 300 g de molybdate d'ammonium dans 800 cc d'eau bouillante est versée en mince filet en agitant dans 800 cc NO_3H concentré contenant 100 g de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$.

(I)

Réactif sulfonitrique : 25 cc de SO_4H_2
250 cc de NO_3H concentré
350 cc d'eau

(II)

Indicateur Phénolphtaleine -

1 cc de solution de Phénolphtaleine 1 %
20 cc formol
50 cc eau - neutralisé par NaOH N/10 jusqu'à coloration rose - puis ajuster à 1000 cc

Dosage du P

Amener le liquide à ébullition, verser en agitant 30 cc du réactif molybdique (I). Agiter de nouveau après 5 minutes. Laisser une nuit. Filtrer. Laver le précipité par une solution à 1% de SO_4Na_2 neutre. Entraîner le précipité dans un erlenmeyer de 250 cc avec de l'eau. Dissoudre le précipité en versant à la burette une quantité en excès de soude N/10. Après dissolution complète du précipité on titre l'excès de soude par SO_4H_2 N/10

1 cc de NaOH N/10 correspond à 0,000253 g de P_2O_5

soit n le nombre total de cc de soude utilisée

n' le nombre de SO_4H_2 utilisé pour doser l'excès de

soude

$$P_2O_5 \% = \frac{0,000253 \times 100 (n-n')}{2} = 0,01267 (n-n')$$

Dosage de la chaux et de la potasse

Le Ca et K contenu dans le filtrat de l'attaque nitrique sont dosés au spectrophotomètre de flamme après élimination des ions gênants, Fe, Al, $PO_4^{=}$. L'influence de la matière organique qui n'est quelquefois pas complètement détruite par l'attaque nitrique est éliminée car on pratique une destruction complète de la matière organique par calcination.

50 cc du filtrat de l'attaque nitrique correspondant à 1 g de sol sont amenés à sec en capsule de quartz puis légèrement calcinés jusqu'à destruction de la matière organique. On verse ensuite 0cc1 de ClH concentré dans la capsule et on laisse digérer 1 ou 2 heures. Puis après avoir bien repris le résidu avec un agitateur à bout de caoutchouc, verser successivement 5 cc de $ClNH_4$ à 10 %

0 cc 4 de NH_4Cl concentré.

Filtrer dans une fiole de 100 cc, laver à l'eau. Ajuster au trait. Homogénéiser - par retournement. Séparer en 2 portions de 50 cc pour le dosage séparé de Ca et K. Les étalons de teneur connue en Ca ou K contiendront la même proportion de Cl et NH_4 que les échantillons à doser. Soit pour un ballon de 100 cc :

0,1 cc de HCl concentré
5 cc de $Cl NH_4$
0 cc 4 de $NH_4 OH$.

On utilise en plus les tanpons de radiations, cf (Ca et K assimilables) pour éviter les interférences des alcalins et alcalinoté-
reux.

Analyse d'eaux

L'analyse s'attache aux matières en suspension et aux substances dissoutes.

Analyse du dépôt

Dans le cas de petites quantités d'eaux, un litre ou deux, le dépôt est filtré sur une fritte tarée, séchée à 105° et pesée. Quand le dépôt correspond à une dame-jeanne de 20 litres ou plus il est floculé à l'HCl, lavé par décantation, recueilli dans un bécher taré, séché et pesé.

Dans ce cas là évidemment, le dépôt seul intéresse et on ne peut effectuer l'analyse des matières dissoutes.

Granulométrie du dépôt (1)

Elle s'effectue sur un poids de 0 g 500, ou plus si le dépôt est assez abondant, le chiffre de 0 g 500 est un poids minimum, au-dessous les pertes deviennent inévitablement trop importantes pour que l'analyse ait un sens.

Le dépôt est repris par l'eau distillée dans laquelle on ajoute 2 cc d'eau oxygénée à 10 % pour détruire la matière organique. On abandonne sur réchaud jusqu'à cessation complète d'effervescence.

Quand les dépôts n'ont pas subi de floculation à l'acide, il peut être nécessaire d'éliminer le calcium du complexe absorbant, le dépôt est transvasé dans un tube de centrifugeuse de 100 cc et centrifugé 10 minutes à 1500 g. On siphonne puis ajoute 2,5 cc d'une solution de KCl N/10. On mélange avec un agitateur, puis on centrifuge de nouveau. On répète 2 ou 3 fois l'opération. Si le dépôt a déjà été floculé à l'acide, cette opération est supprimée.

Puis l'échantillon est transvasé dans un erlen de 500 cc. La dispersion est faite à l'agitateur rotatif, pendant 1 heure. Pour disperser on ajoute avant l'agitation 1 cc d'une solution de citrate de soude à 119 g/litre et 1 goutte d'ammoniaque.

(1) Locussol Bull. de l'A.F.E.S., Nov. 54, N° 59.

Après agitation la suspension est versée dans une éprouvette de 500 cc et le liquide amené à une hauteur de 10 cm avec l'eau distillée. La suspension est remuée par un agitateur pouvant aller jusqu'au fond de l'éprouvette.

L'argile est recueillie par siphonnage après une sédimentation de 8 heures pour une hauteur de 10 cm. L'extraction est renouvelée trois fois. La fraction recueillie est séchée à 105° et pesée.

Le limon est recueilli par siphonnage après une sédimentation de 4 minutes pour une hauteur de 10 cm. L'extraction est renouvelée jusqu'à épuisement en limon. La fraction recueillie est séchée à 105° et pesée. Les sables sont recueillis et pesés. Sur cette fraction si nécessaire on tamise les sables grossiers par passage au tamis 200 et on pèse le résidu restant sur le tamis.

Dosage des sels totaux

Le concentration en ions est déduite de la résistivité électrique (cuve hydrotinétrique et pont Kohlraush à vibreur de Chauvin et Arnoux).

Dosages colorimétriques des constituants minéraux des eaux

Les premiers dosages d'eaux demandés au laboratoire et se rapportant aux constituants minéraux de l'eau, SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , avaient été faits, sauf en ce qui concerne les dosages pouvant être effectués au spectrophotomètre, suivant la méthode déjà ancienne des dosages pondéraux des différents constituants. Ce procédé demande une grosse quantité d'eau, 500 cc minimum pour les eaux normales. Les précipités obtenus sont très faibles, de l'ordre de quelques milligrammes, les dosages sont donc délicats et peuvent difficilement être confiés aux préparateurs. De plus, dans les conditions actuelles du laboratoire où l'évaporation doit se faire dans les béciers ou des capsules de porcelaine, les dosages de silice et d'alumine sont au départ entachés d'erreur par suite de l'attaque inévitable des récipients par des réactifs énergiques tels que ClH , SO_4H_2 ou ClO_4H . Cette attaque bien que faible,

risque malgré tout de rendre les résultats très aléatoires étant donné les très faibles quantités de silice et d'alumine contenues dans les eaux. Enfin les dosages se faisant sur le même extrait par élimination successive des constituants, une erreur de manipulation à l'un des stades de l'analyse se répercute sur les stades suivants.

Les procédés colorimétriques s'imposaient donc par de nombreux avantages : prise séparée pour chaque dosage, très faible quantité d'eau nécessaire, de l'ordre de 50 cc à 5 cc, exactitude et sensibilité supérieures à celles des dosages gravimétriques. Enfin la rapidité du test est beaucoup plus grande puisqu'il suffit à l'opérateur de verser ^{dans} une quantité d'eau exactement définie une dose connue de réactifs et de tampon puis de comparer à la gamme obtenue avec des étalons.

Les comparaisons faites à l'électrophotomètre se sont avérées difficiles dans de nombreux cas, les échantillons sur lesquels nous avons travaillé présentaient souvent une opalescence très légère due à des émulsions colloïdales passant à travers les filtres (eaux de rizières ou de rivières en crue). Il s'ensuivait une lecture inexacte à l'appareil qui devait être corrigée par une comparaison à blanc avec l'eau distillée et chaque échantillon d'où double travail. Les réactions colorimétriques utilisées étant très sensibles les comparaisons visuelles nous ont paru d'une précision suffisante, et sont plus faciles à réaliser sauf dans le cas du P où l'évaluation visuelle de la couleur est médiocre.

Afin d'obtenir un résultat immédiat et pour ne pas avoir à refaire la gamme d'étalons à chaque fois, les gammes ont été reproduites dans chaque cas particulier avec des produits stables, chromate pour la couleur jaune, nitrate de cobalt pour le rose, etc...

Les dosages suivants ont été adoptés au laboratoire :

Dosage de la silice

Le dosage de la silice par le nolybdate d'ammonium présentait une difficulté car il peut arriver que la silice contenue dans l'eau soit dans un état particulier où elle ne réagit pas

avec le molybdate d' NH_4^+ . Pour tourner cette difficulté l'échantillon est maintenu une heure au bain-marie avec une quantité connue de bicarbonate de soude, puis l'échantillon est acidifié par l'acide sulfurique. Après addition du réactif molybdique, on compare avec la gamme. 50 cc d'eau suffisent. Un essai à blanc est nécessaire, les réactifs et l'attaque au bicarbonate apportant une faible quantité de silice qui s'est révélé aux différents essais très inférieure aux teneurs en silice contenue dans les échantillons.

Réactifs

Solution de molybdate d'ammonium

- a) dans l'eau distillée - à 10 %
- b) Hcl au demi
- c) SO_4H_2 - 30 cc SO_4H_2 concentré/litre
- d) solution étalon de silice -

4 g 73 de $\text{SiO}_3^2 \text{Na}^+$, $9\text{H}_2\text{O}$ /900 cc

doser 100 cc de cette solution par insolubilisation avec ClH et ClO_4H .

D'après les résultats trouvés, diluer 100 cc de la solution avec la q.s. d'eau distillée pour obtenir une liqueur telle qu'elle contienne 100 mg de SiO_2 /litre.

- e) Acide oxalique - 10%

Mode d'emploi

50 cc d'eau claire contenant 0,200 de bicarbonate Na sont mis à digérer 1 h au bain-marie. Refroidir rapidement. Ajouter 2 à 4 cc de SO_4H_2 (c). Verser dans un ballon de 50 cc et ajuster au trait. Ajouter 1 cc Hcl $\frac{1}{2}$, agiter. Ajouter 2 cc de molybdate d'ammonium 10% Agiter. Laisser reposer 10 à 15 minutes. Ajouter 1,5 cc d'acide oxalique (e), comparer à une gamme contenant de 0 à 16 p.p.m de SiO_2 . La lecture doit se faire dans les 15 minutes suivant l'addition d'acide oxalique. Pour plus de rapidité une gamme permanente a été faite avec un mélange de chromate de K 0,63 g/litre et d'une solution de borax à 10 %.

Dosage de l'alumine

L'alumine existe en général en quantités extrêmement faibles dans l'eau. Le dosage à l'aluminon est suffisamment sensible pour déceler 0,005 mg Al dans 50 cc d'eau et convient donc parfaitement. L'interférence principale est due au fer ferrique qu'il est nécessaire de doser par ailleurs, mais qui n'est pas en général en quantité suffisamment forte pour gêner le dosage, les composés solubles du fer dans l'eau étant surtout des composés ferreux. L'influence du tampon est primordiale : 6,3. Le dosage est rapide puisqu'il n'est pas besoin de détruire la matière organique :

10 cc d'échantillon sont additionnés de

2 cc de solution tampon (acétate d'ammonium 4 N à pH 6,3)
(acide acétique.)

1 cc de solution d'aluminon à 0,1 %

On ajuste à 50 cc.

La couleur rose qui se développe est comparée à celle d'une gamme étalonnée; la liqueur étalon contient 938 ng d'alun de K/litre, 1 cc = 0,10 mg de Al_2O_3 , la gamme va de 0 à 1 ppm/l; la gamme stable a été obtenue en employant du Nitrate de CO.

Le dosage de l'alumine par l'hématoxyline est aussi sensible et les couleurs allant du jaune au violet seraient plus faciles à apprécier. Mais les conditions de dosage et les interférences sont moins bien connues.

Dosage du fer total

Le fer ferreux donne avec la diméthylglyoxime en milieu ammoniacal une coloration rose l'intensité de la coloration suit la loi de Beer.

Réactifs

Solution de diméthylglyoxime dans l'alcool éthylique à 1 %

Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %

Solution étalon de Fe Og700 de sel de Mohr/litre,

1 cc = 0mg 100 de Fe.

A 50 cc exactement d'eau claire ajouter 2 cc de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce dernier réactif peut être remplacé

par de l'hydrosulfite en poudre, 1 pincée suffit en général. Agiter. Ajouter 1 cc de solution de diméthylglyoxine. Agiter. Verser 2 cc d' NH_4OH concentrée. Comparer à 1 gamme contenant de 0 à 10 ppm de Fe

Si la coloration est trop forte prendre dans le ballon de 50 cc un prélèvement de 20, 10, ou 5 cc - les résultats donnés par la comparaison avec la gamme étalon seront alors multipliés respectivement par 2,5, 5, 10.

Dosage de la magnésie

La magnésie donne avec le jaune de titane, en milieu alcalin une laque rouge qui, dispersée, peut être utilisée en dosage colorimétrique. La réaction est très sensible. Les interférences les plus gênantes sont dues à Ca et Al, Al n'existant qu'en très petites quantités dans les eaux n'est pas à considérer.

Pour le Ca, en élevant la concentration artificiellement, on arrive à une interférence constante pour les étalons et l'échantillon, l'agent de dispersion de la laque employée est le chlorhydrate d'hydroxylamine à 0,4 %. Son action n'est efficace que pour des concentrations en Mg n'excédant pas 8 mg par litre. Pour les eaux magnésiennes, il est nécessaire de prendre une aliquote.

Dans un ballon de 100 cc prélever 50 cc d'eau à analyser, ajouter 20 cc de solution saturée de SO_4Ca
4 cc de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Agiter.

Ajouter de l'eau distillée jusqu'à un volume de 90 cc environ. Ajouter 2 cc de solution de jaune de titane à 500 ng/litre. Agiter. Ajouter 4 cc de soude à 20 % - attendre $\frac{1}{2}$ heure. Ajuster à 100 cc passer au photomètre en utilisant un filtre vert ou mieux un filtre violet.

Dosage des matières organiques

Ce dosage est classique. On oxyde la matière organique à 100 cc d'eau par le permanganate N/80 en milieu acide par ébullition de 10 minutes exactement. Le permanganate en excès est détruit par un nombre connu et exact d'acide oxalique N/10 en général 5 cc.

On titre en retour par le permanganate N/80. Un essai à blanc est fait avec 100 cc d'eau distillée.

Dosage de l'O² dissous

Le dosage est basé sur l'oxydation de l'hydroxyde manganéux dans une solution fortement alcaline. Après acidification en présence d'un iodure, l'hydroxyde manganique formé au premier stade se dissout et l'iode est libéré en quantité égale à celle de l'oxygène initialement dissous. L'iode libéré est titré par une solution d'hyposulfite N/40 dont on détermine le titre exactement par dosage soit au bichromate soit au permanganate.

Dosage des Phosphates

Le dosage est colorimétrique. Il s'applique à des concentrations allant de 0,05 à 3 mg de P²O₅/litre. Il est facile d'obtenir un intervalle de travail plus étendu par des dilutions appropriées.

A une quantité connue d'eau, en général 50 cc, on ajoute 1 cc de réactif sulfonolybdiq. On obtient la réduction du phosphomolybdate formé par 5 gouttes de chlorure stanneux. Pour les concentrations indiquées l'intensité de la couleur bleue est proportionnelle à la teneur en phosphates. On compare la couleur obtenue à celle d'une gamme d'étalon contenant des quantités exactes connues de phosphate et préparées exactement dans les mêmes conditions que la liqueur à doser.

Dosage des Nitrites

La teneur en nitrites est déduite de la formation d'une laque rouge obtenue par la diazotation à pH 2,0 à 2,5 de l'acide sulfanilique et du chlorhydrate d' α -naphtylamine. Cette méthode convient pour un dosage colorimétrique de concentrations en N nitreux allant de 0,001 à 0,025 ng/litre quand les comparaisons avec les étalons sont faites visuellement.

On peut étendre l'intervalle où les comparaisons restent possibles avec un électrophotomètre. Le dosage se fait sur l'eau clarifiée au sulfate d'alumine.

Dosage des Nitrates

La réaction du nitrate sur l'acide 1, 2, 4 phénol disulfonique produit l'acide 6 nitro 2, 4 phénoldisulfonique dont le sel alcalin donne une coloration jaune susceptible de comparaison colorimétrique. La coloration obéit à la loi de Beer jusqu'à des teneurs de 12 ng/litre en N nitrique. Le dosage doit être fait sur des eaux clarifiées au sulfate d'alumine et dont la teneur en chlore est inférieure à 10 mg/litre.

50 cc d'eau sont amenés à siccité et le résidu soigneusement repris par 1 cc d'acide 1, 2, 4 phénoldisulfonique. Diluer à 20 cc par litre d'eau distillée et ajouter 60 cc de potasse 12 N. Amener à 50 cc et comparer avec des étalons obtenus de la même façon.

Dosage du Na, K, Ca

Ces dosages se font au spectrophotomètre, suivant le même principe que celui indiqué pour les analyses de terre, donc méthode "aux tanpons de radiation" (voir bases échangeables).

+

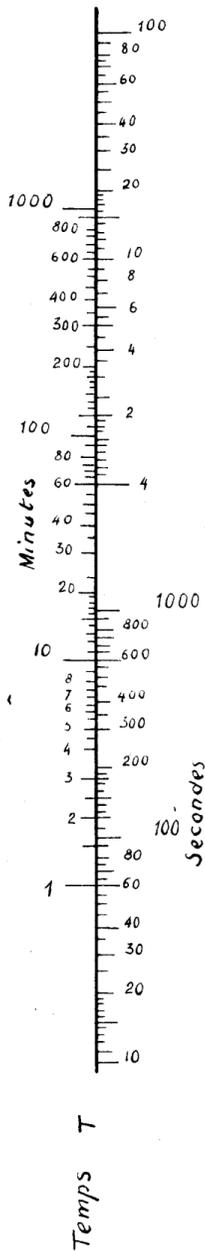
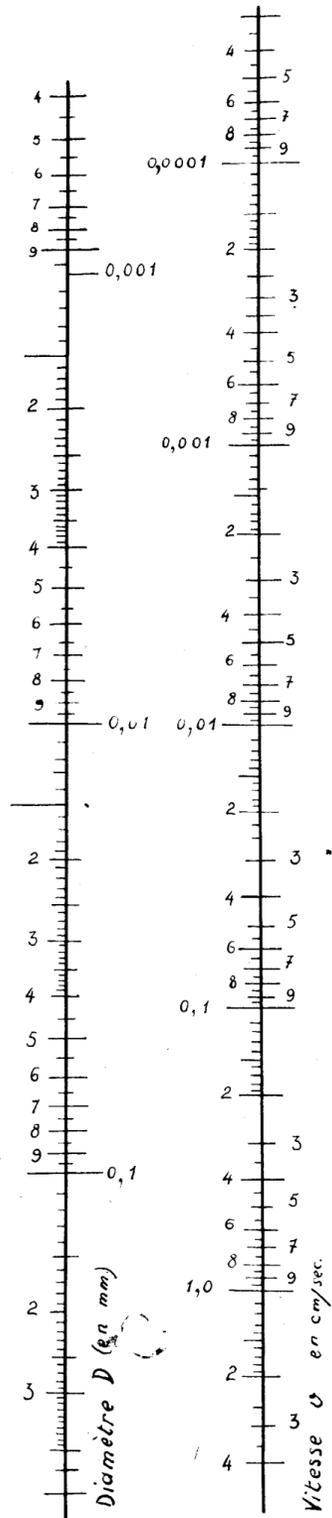
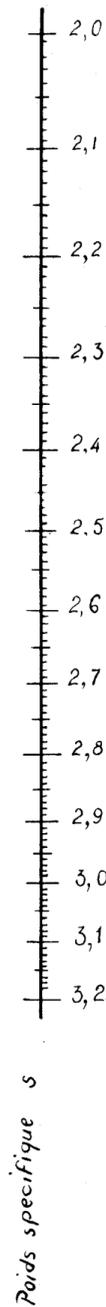
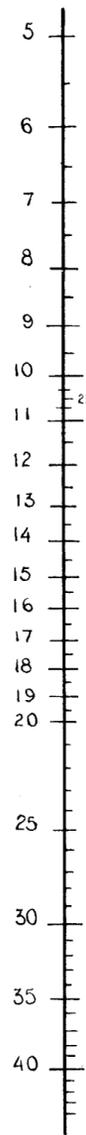
+

+

ABAQUE POUR L'ANALYSE GRANULOMETRIQUE
PAR DENSIMETRIE

- η Viscosité de l'eau en gr. sec. cm²
- S Poids spécifique des grains
- S_1 Poids spécifique de l'eau
- v Vitesse en cm/sec.
- d Diamètres en mm.

- t Température en degrés cent^{es}
- H Hauteur en cm
- T Temperature en secondes

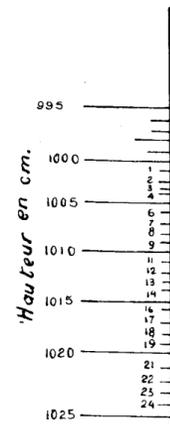


Loi de Stokes

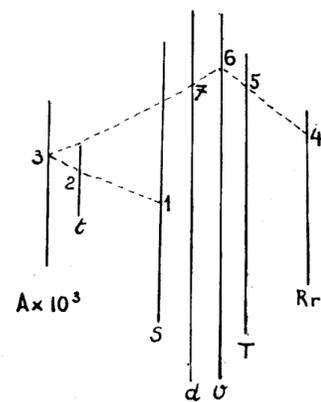
$$d = \sqrt{\frac{A \cdot v}{S - S_1}}$$

$$A = \frac{1800 \eta}{S - S_1}$$

$$v = \frac{H}{T}$$



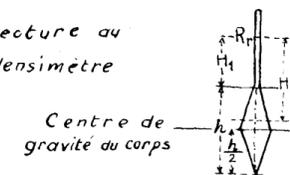
Clef



Lecture au densimètre

Densimètre

Lecture au densimètre



Hauteur H qui correspond à la lecture R de

$$H_R = H_1 + \frac{1}{2} \left(h - \frac{\text{Volume du corps du densimètre}}{\text{Surface de l'éprouvette}} \right)$$

Après avoir déterminé H_R pour différentes valeurs R_r on trouvera ces dernières inscrites sur le côté droit de l'échelle H_R, R_r on peut donc établir ensuite la graduation.

TABLEAU POUR LA DETERMINATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Pour densimètre étalonné à 20° centigrades

S = Poids spécifique de l'échantillon

$R = (r-1) \cdot 10^3$

r = lecture de la densité au densimètre

m = correction de température

W_0 = Poids total de l'échantillon

Etant donné une catégorie de grains de diamètre d $W\%$ représente le pourcentage par rapport à l'échantillon entier, des grains de diamètre inférieur à d

$$W\% = \frac{S}{S-1} \cdot \frac{100}{W_0} (R+m)$$
