

## Dosage du carbone organique par combustion sèche après décarbonatation automatisée des sols

CARIA Giovanni, PROIX Nicolas, CIESIELSKI Henri  
Institut National de la Recherche Agronomique – Laboratoire d’analyses des sols  
273, rue de Cambrai 62000 Arras (France) ; caria@arras.inra.fr

### Introduction :

La détermination du carbone organique total (COT) selon la méthode de Dumas nécessite d’une part, le dosage du carbone total (CT) par combustion sèche et d’autre part la détermination du carbone inorganique total (CIT) par calcimétrie. Le carbone organique est alors obtenu par le calcul de la différence entre le carbone total et le carbone minéral (COT = CT – CIT). Cependant cette méthode s’adapte mal aux échantillons fortement carbonatés et à faible teneur en matières organiques à cause des incertitudes inhérentes à des valeurs élevées (CT, CIT) qui se cumulent sur des différences faibles (COT).

C’est pourquoi, la détermination directe du carbone organique par la méthode d’oxydation sulfochromique reste envisageable pour les sols fortement carbonatés mais elle pose des problèmes d’hygiène et de sécurité à cause de la manipulation de produits fortement allergisants (Cr<sup>VI</sup>).

Aussi, le laboratoire d’analyses des sols (LAS-INRA) d’Arras a mis au point une méthode automatisée de décarbonatation des sols carbonatés pour un dosage direct du carbone organique en analyse élémentaire.

Dans cet exposé, les différentes méthodes de détermination du carbone organique sont abordées :

- le dosage direct à l’aide de la méthode par voie humide ou d’oxydation sulfochromique
- le calcul de la différence entre le carbone total (CT) et le carbone inorganique total (CIT) déterminés indépendamment.
- le dosage du carbone total (CT) sur un échantillon traité au préalable afin d’éliminer le carbone inorganique total (CIT)

Une étude comparative des teneurs en carbone organique obtenues à partir des trois méthodes est présentée sous forme de graphiques suivie d’une interprétation des résultats.

### I ) Présentation des différentes méthodes de dosage du carbone organique

#### I.1 ) Méthode par voie humide ou l’oxydation sulfochromique

La norme NF X 31 – 109 décrit cette méthode.

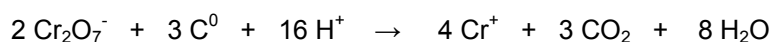
Elle permet le dosage direct du carbone organique mais présente des risques d’hygiène et de sécurité du fait de la manipulation de bichromates polluants et très allergisants.

##### I.1.1 ) Principe

Le carbone organique présent dans l’échantillon de sol est oxydé par du bichromate de potassium en excès, en milieu sulfurique et à 135°C. Le chrome VI (orange) est réduit par la matière organique en chrome III (vert).

Puis, le chrome III formé est dosé par colorimétrie. En effet, la quantité de chrome III est proportionnelle à la teneur en carbone organique présente dans le sol.

La réaction chimique est la suivante :



##### I.1.2 ) Mode opératoire

###### I.1.2.1 ) Prise d’essai

Celle-ci est déterminée en fonction de la teneur présumée en carbone :

<b>Teneur présumée en carbone</b> (mg/g de terre fine)	≤ 40	de 41 à 79	de 80 à 160	de 161 à 400	> 400
<b>Masse de la prise d'essai</b> (mg)	de 400 à 500	de 200 à 250	de 100 à 125	de 45 à 50	de 20 à 25

#### I.1.2.2 ) Oxydation

- Introduire la prise d'essai dans un tube
- au moyen des distributeurs, ajouter respectivement 5 ml de solution de bichromate
- puis 7,5 ml d'acide sulfurique
- homogénéiser soigneusement avec l'agitateur
- placer les tubes dans le bloc chauffant et laisser réagir 30 min
- retirer les tubes
- ajouter 50 ml d'eau
- refroidir dans un bain d'eau
- ajuster à 75 ml avec de l'eau
- homogénéiser et laisser décanter 1 h
- centrifuger une partie du surnageant à 2000 Tr pendant 10 min

#### I.1.2.3 ) Dosage absorptiométrique

- étalonner le spectrophotomètre avec du glucose (  $C_6H_{12}O_6$  )
- régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde de 585 nm
- passer la gamme d'étalonnage, puis les essais
- déterminer la fonction d'étalonnage et calculer les concentrations en carbone de chaque essai

#### I.1.3 ) Discussion

La méthode par voie humide s'adapte quasiment à tous types de sols, nécessite un équipement en matériels et réactifs peu coûteux, permet l'analyse possible d'un grand nombre d'échantillons (une centaine) dans la journée et la verrerie est réutilisable après son nettoyage.

Cependant, des risques de brûlures et de réactions allergiques existent, respectivement, de part la manipulation d'acide sulfurique concentré et de bichromate de potassium. Etant donné les risques d'hygiène et sécurité, l'application de cette méthode est restreinte aux personnels titulaires. L'ajustement de la prise d'essai correspond à une estimation visuelle de la teneur en carbone, ce qui implique d'éventuelles reprises d'échantillons à posteriori d'où une perte de temps. Les grands volumes de déchets d'extraits sulfochromiques doivent être stockés avant leur élimination. Enfin, il est indispensable d'investir dans un système d'aspiration performant pour évacuer les émanations d'acide sulfurique dans l'atmosphère ce qui génère une pollution.

#### I.2 ) – Méthode par voie sèche ou analyse élémentaire

Sous l'action conjuguée d'une élévation de température (au-delà de 1000°C) et d'un courant d'oxygène, le carbone inorganique (essentiellement des carbonates) est décomposé et le carbone organique est oxydé ce qui conduit à la production en particulier de CO<sub>2</sub>. Les gaz de combustion produits sont véhiculés par l'hélium, gaz porteur inerte. Le CO<sub>2</sub> est séparé de l'eau vapeur par fixation sur un adsorbant et l'azote moléculaire par séparation chromatographique.

##### I.2.1) L'analyse élémentaire (CHN)

La norme NF ISO 10694 décrit cette méthode.

La technique du CHN présente l'avantage de doser deux éléments, le carbone et l'azote, lors d'une même analyse. L'analyse avec cet appareil s'effectuant sur très faibles prises d'essai, 25 mg, cela implique l'utilisation d'une microbalance et le broyage des sols à moins de 250 µm afin d'éviter les problèmes d'hétérogénéité de l'échantillon.

### I.2.1.1 ) Principe

L'analyse élémentaire par combustion utilise deux tubes installés en série dans une enceinte calorifugée, chaque tube pouvant être chauffé indépendamment. Le premier tube est le siège de la réaction d'oxydation et le deuxième celui de la réaction de réduction.

Pour s'affranchir des problèmes de fractionnement isotopique, il faut que la combustion soit totale. Plusieurs précautions sont donc prises en ce sens. Tout d'abord, un excès d'oxygène est apporté lors de la chute de l'échantillon dans le tube de combustion. L'échantillon est conditionné dans des capsules d'étain qui ont la propriété d'augmenter rapidement la température de 300°C (phénomène de la "combustion flash" où un flash plus clair correspondant à la combustion de l'échantillon et de sa capsule sont visibles). Enfin, le tube est conditionné à l'aide de catalyseurs de la réaction d'oxydation (oxydes de cuivre et de chrome), et de façon à ce que l'échantillon tombe dans la zone la plus chaude du tube.

Les gaz, après réduction à l'aide de paillettes de cuivre réduit, passent par un piège à eau constitué de perchlorate de magnésium -  $Mg(ClO_4)_2$  - couramment dénommé "anhydrone". Ils entrent ensuite dans une colonne chromatographique remplie, qui sépare les différents gaz élémentaires avant leur introduction dans le catharomètre (détecteur).

### I.2.1.2 ) Le catharomètre

Un catharomètre est un détecteur basé sur la mesure des variations de conductivité thermique d'un flux gazeux. Il possède deux circuits gazeux :

- un circuit de référence où circule le gaz vecteur pur (Hélium).
- un circuit de mesure balayé par un flux gazeux comportant le gaz vecteur (Hélium) ainsi que les gaz dégagés par la combustion de l'échantillon (dioxyde de carbone et azote moléculaire).

Chaque circuit comporte deux résistances (filaments chauffés) et l'ensemble constitue un pont de Wheastone dont la tension est nulle lorsque de l'hélium pur circule dans chacun des deux circuits.

### I.2.1.3 ) Mode opératoire

Chaque échantillon est pesé dans une capsule d'étain qui doit être correctement refermée avant d'être introduite dans le passeur pour l'analyse. Pour chacun des échantillons inconnus ainsi que pour l'étalon, acide éthylène-diamine-tétraacétique (E.D.T.A.), on entrera la masse pesée exacte dans le logiciel pour les calculs finaux de concentration.

#### a ) l'étalonnage

**By-pass** : peser environ 25 mg du sol de référence afin de vérifier les temps de rétention et l'allure des pics obtenus pour l'azote et le carbone.

**Blanc** : introduire une capsule d'étain vide préalablement écrasée dans le passeur afin que la teneur en carbone contenue dans l'étain soit retranchée à chaque échantillon.

**Étalon** : peser environ 7 mg d'étalon « acide éthylène-diamine-tétraacétique » (ou E.D.T.A.), dont les teneurs en carbone et azote totaux sont connues afin d'étalonner l'appareil.

**Référence** : peser environ 25 mg de sol de référence (dont les concentrations en carbone et azote sont connues) et entrer la masse exacte pesée dans le logiciel afin de valider l'étalonnage.

#### b ) Analyse

Pour chaque échantillon à analyser, peser environ 25 mg de sol et entrer la masse exacte dans le logiciel.

A la fin de la série d'analyses, repasser un sol de référence afin de valider la série.

#### c ) Calculs

$$K \text{ facteur} = \frac{\%Th \times m_{\text{étalon}}}{A - b}$$

$$\% = \frac{K \times (A - b)}{m}$$

% Th : pourcentage théorique de l'étalon  
m (étalon) : masse d'étalon pesée (mg)  
A : aire du pic de l'étalon  
b : blanc

K : K facteur  
A : aire du pic de l'échantillon  
m : masse d'échantillon pesée  
b : blanc

#### I.2.1.4 ) Discussion

Cette méthode présente peu de risques d'hygiène et sécurité (port de gants pour manipuler les catalyseurs de l'oxydation) et permet d'analyser un grand nombre d'échantillons (une soixantaine) dans la journée. Le stockage et l'élimination des déchets sont plus faciles et moins dangereux (tubes d'oxydation et de réduction en quartz). Aucun système d'aspiration n'est nécessaire et la méthode ne génère pas de pollution environnementale. La méthode permet des analyses rapides et automatisées grâce à un passeur d'échantillons surmontant l'analyseur élémentaire. Les données informatiques sont archivées, ce qui rend possible le retraitement des résultats et leur réédition. La méthode peut être prise en main par du personnel titulaire et contractuel de formation basique en sciences. Enfin, l'analyse élémentaire offre l'avantage de doser simultanément deux éléments, le carbone et l'azote.

Toutefois, la méthode est mal adaptée pour la détermination du carbone organique dans des sols fortement carbonatés et pauvres en matières organiques. L'équipement en matériels et réactifs est assez coûteux (analyseur élémentaire de type CHN, tubes en quartz, catalyseurs, gaz spéciaux, capsules en étain, microbalance, informatique). L'installation d'un système de climatisation est recommandée pour l'atelier de travail surtout si ce dernier est de faible superficie. Enfin, le personnel se doit de gérer le stock de bouteilles de gaz (air, hélium, oxygène) et de les manipuler.

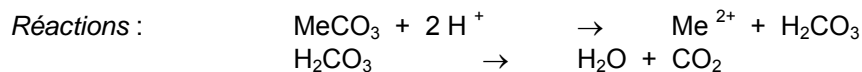
#### I.2.2) La calcimétrie

La norme NF ISO 10693 décrit cette méthode.

La calcimétrie est une méthode d'analyse permettant de transformer facilement le carbone inorganique total (CIT), essentiellement constitué de carbonates et de bicarbonates, par attaque acide, en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Cette méthode est normalisée sous la référence NF ISO 10693.

##### I.2.2.1 ) Principe

Cette méthode permet le dosage du carbone minéral contenu dans l'échantillon principalement sous forme de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) ou de magnésium (MgCO<sub>3</sub>). Un échantillon de sol est placé en milieu acide afin de décomposer les carbonates et dégager le carbone minéral sous forme de CO<sub>2</sub>.



Le volume de CO<sub>2</sub> ainsi dégagé est mesuré à l'aide d'un calcimètre ou appareil Scheibler (cf. I.2.2.3 ) et on peut ainsi calculer la teneur en carbonates de l'échantillon.

*Calcul de la teneur en carbonates :*

- M (CaCO<sub>3</sub>) : masse molaire du carbonate de calcium (g/mol)
- m (CaCO<sub>3</sub>) : masse de carbonate de calcium pesé pour l'étalonnage (g)
- V (CO<sub>2</sub>) étalon : volume de CO<sub>2</sub> dégagé par le carbonate de calcium (ml)
- m échantillon : masse pesée d'échantillon inconnu (g)
- V (CO<sub>2</sub>) échantillon : volume de CO<sub>2</sub> dégagé par l'échantillon inconnu (ml)
- t : teneur en équivalent CaCO<sub>3</sub> (g/kg)

$$t = 1000 \times \frac{V(\text{CO}_2)_{\text{échantillon}} \times m(\text{CaCO}_3)}{V(\text{CO}_2)_{\text{étalon}} \times m_{\text{échantillon}}}$$

##### I.2.2.2 ) Mode opératoire

Le dégagement gazeux provoqué par l'échantillon doit être significatif mais pas trop important ( il ne doit pas dépasser le volume pouvant être mesuré aux calcimètres ). De ce fait, la prise d'essai doit être déterminée en fonction de la teneur en carbonates de l'échantillon à analyser. On effectue alors un essai préliminaire pour chaque échantillon inconnu en versant une fraction de l'échantillon broyé dans un bêcher contenant une solution d'acide chlorhydrique diluée au 1/5ème :

Intensité de l'effervescence	Prise d'essai
Aucune ou très limitée	~ 10 g
Faible, de courte durée	~ 5 g
Forte, de longue durée	~ 1,5 g
Très forte, de longue durée	~ 0,5 g

La mesure se fait à l'aide de montages en verre de Scheibler. Il s'agit de burettes graduées en verre remplies d'eau. Le volume d'eau déplacé sera proportionnel à la quantité de CO<sub>2</sub> émis par l'échantillon mis au contact de l'acide chlorhydrique dilué au 1/5<sup>ème</sup>. Au préalable, un étalonnage sera réalisé à l'aide d'un blanc et d'un étalon (CaCO<sub>3</sub> pur), validé par le dosage d'un sol de référence de teneur connue en CaCO<sub>3</sub> total. Chaque série d'échantillons analysés sera terminée par un double sur le premier échantillon et un sol de référence pour la validation de l'ensemble des résultats.

Cette méthode est peu coûteuse en matériels et réactifs et facile à prendre en main par du personnel peu qualifié, permet de traiter un grand nombre d'analyses (une centaine) dans la journée.

Cependant, la pesée des échantillons est très longue car la prise d'essai est déterminée à partir d'un test d'émulsion des sols déposé dans un volume d'acide chlorhydrique dilué. La calcimétrie nécessite l'installation d'un système d'aspiration performant pour éliminer les vapeurs acides émises lors de l'analyse des échantillons. La méthode demande beaucoup d'expérience pour repérer les sols riches en MgCO<sub>3</sub> dont le dégagement en CO<sub>2</sub> est très lent, d'où les risques de sous-estimation de la teneur en carbonates. Enfin, cette méthode est très difficile à automatiser tant pour les pesées que pour le dosage.

### 1.2.3 ) Calcul de la teneur en carbone organique

Comme le nombre de moles de CaCO<sub>3</sub> est équivalent à celui du Carbone, les masses molaires du CaCO<sub>3</sub> est de 100 g/mol et du Carbone de 12 g/mol, alors on détermine la teneur en g/kg de carbone inorganique total (CIT) par la formule  $0,12 \times [\text{CaCO}_3]$ . Le taux de carbone total est mesuré directement en analyse élémentaire ou CHN.

On en déduit alors le taux de carbone organique total (COT) en g/kg par la formule suivante :

$$\mathbf{C_{organique} = C_{Total} - C_{minéral}}$$

Si le pH est demandé par le client, alors la calcimétrie est annulée pour les sols dont le pH < 6,5 ce qui engendre un gain de temps et un coût moins élevé pour l'analyse. Le carbone organique est alors équivalent au carbone total mesuré en analyse élémentaire.

Par contre, dans les autres cas, cette méthode présente l'inconvénient majeur d'utiliser les résultats de deux mesures pour déterminer la valeur en carbone organique. Les erreurs faites sur le résultat final peuvent être très importantes dans le cas de sols fortement carbonatés et pauvres en matières organiques. En effet, l'écart-type sur le taux de carbone organique est ainsi calculé :

V : Variance                       $\sigma$  : Ecart-type

$$V(C_{Organique}) = V(C_{Minéral}) + V(C_{Total})$$

$$\text{Or : } V = \sigma^2$$

$$\sigma(C_{Organique}) = \sqrt{\sigma^2(C_{Minéral}) + \sigma^2(C_{Total})}$$

Les erreurs faites sur chacune des deux méthodes se cumulent.

### 1.3 ) Méthode par décarbonatation

#### 1.3.1 ) Principe

La décarbonatation des sols consiste à les mettre en contact avec un volume d'acide chlorhydrique dilué afin d'éliminer les différentes formes de carbonates présentes en libérant du dioxyde de carbone.

### I.3.2 ) Mode opératoire

Une prise d'essai d'environ 25 mg de sol broyé à moins de 250 µm de granulométrie est réalisée à l'aide d'une microbalance. La pesée s'effectue dans une capsule d'argent laquelle est placée sur un support de diluteur de type 421.

La distribution de l'acide chlorhydrique dilué au 1/5 est réalisée de manière automatisée en programmant le distributeur de manière à effectuer une dizaine de cycles de dépôt de 50µl de HCl. En limitant le volume d'acide déposé en une fois dans la nacelle en argent, contenant le sol à taux variable en carbonates, cela permet d'éviter de trop fortes effervescences lesquelles risqueraient de déborder de la nacelle et ainsi d'entraîner des pertes d'échantillon. Après la décarbonatation des sols, le support des capsules d'argent est placé dans un four chauffé à 60°C pendant 1 nuit afin d'assécher les sols.

Les capsules sorties du four et refroidies sont refermées à l'aide d'une pince afin d'être analysées par combustion sèche (CHN) pour le dosage direct du carbone total résiduel. L'application de la méthode d'analyse élémentaire se fait dans les mêmes conditions qu'au chapitre I.2 de ce rapport, à une variante près concernant l'utilisation de capsules d'argent à la place de capsules d'étain.

Par ailleurs, le distributeur a été placé sous une cloche de plexiglass, balayée par un courant d'air comprimé afin d'éviter l'absorption de l'azote ammoniacal par les échantillons. Ce montage devait permettre d'exploiter le dosage de l'azote à partir des échantillons décarbonatés.

Les principaux avantages de cette méthode sont de permettre le dosage direct du carbone organique en analyse élémentaire après une étape de décarbonatation totalement automatisée. Cette technique permet l'analyse d'échantillons de très faible quantité (telles les séparations granulométriques) pour lesquels la calcimétrie ne peut être réalisée.

Toutefois, de nombreux inconvénients limitent son application dans le laboratoire. En effet, la décarbonatation nécessite un système d'aspiration performant pour évacuer les émanations d'acide et l'utilisation de capsules d'argent résistantes à l'acide mais coûteuses. Elle est également très longue du fait de la programmation d'une douzaine de cycles de dépôt de faibles volumes d'acide chlorhydrique dilué (50 µl) afin de limiter les phénomènes d'effervescences et de laisser un temps de contact minimal pour atteindre un bon rendement de décarbonatation sur tous types de sols. Par ailleurs, elle entraîne une diminution de la durée de vie des colonnes d'oxydation et de réduction, et une augmentation de la fréquence de bouchage de ces colonnes et des tubulures du circuit analytique.

Dans ces conditions, on limite son utilisation aux cas où la méthode indirecte n'est pas applicable.

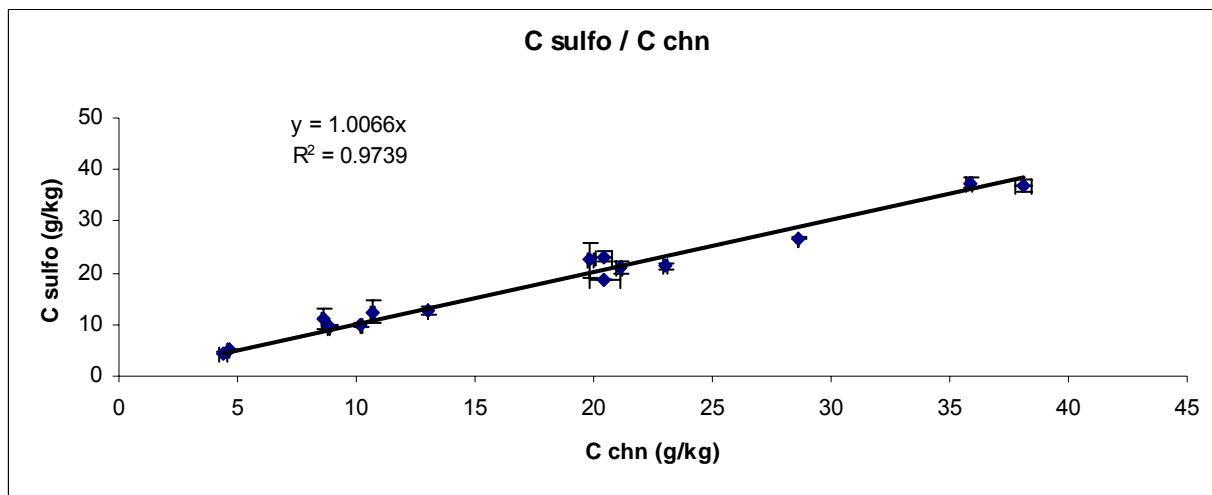
## II ) Etude comparative des méthodes de détermination du carbone organique

### II.1 ) Sols non carbonatés

Tableau 1

caractéristiques	unité	R E F E R E N C E S														
		1201	2103	2104	2105	2113	2901	2904	5902	6202	6303	6802	7101	8408	8801	97104
argile	g/kg	61	578	90	107	180	137	209	147	71	168	139	133	382	121	296
limon fin	g/kg	70	203	67	349	168	158	219	136	123	196	374	114	93	145	315
limon grossier	g/kg	40	69	40	338	86	464	173	311	468	103	433	63	55	74	166
sable fin	g/kg	435	38	98	148	134	166	201	328	305	155	32	189	140	126	84
sable grossier	g/kg	394	112	705	58	432	75	198	78	33	378	22	501	330	534	139
pH eau		8,0	7,0	6,9	5,9	5,8	6,2	6,2	7,1	7,5	5,2	5,5	5,3	6,2	4,2	5,0
CaCO3 total	g/kg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Les sols décrits ci-dessus sont dépourvus de carbonates et de nature très différente. Chaque sol a été analysé en double à l'aide des méthodes par voie humide (oxydation sulfochromique) et par voie sèche (analyse élémentaire ou CHN). A partir des résultats obtenus, une valeur moyenne et un écart-type sont calculés pour chaque échantillon de sols et chaque méthode. A l'aide de ces données, une droite de régression est tracée et les écart-types affichés (voir ci-dessous).



Graphe 1

Un coefficient de corrélation satisfaisant et une pente de 1 permettent de conclure à l'équivalence des deux méthodes. On observe toutefois des écart-types plus importants en général pour la méthode sulfochromique, ce qui indique une meilleure fidélité de la méthode par voie sèche. Dans le cas de sols acides, la méthode par analyse élémentaire est tout aussi adaptée que la sulfochromique et nettement plus fidèle (sous réserve d'une préparation correcte des échantillons).

## II.2 ) Sols carbonatés

Les sols carbonatés de collection se caractérisent par des taux en carbonates de calcium bien répartis dans une gamme de faibles à de fortes teneurs. La nature des sols est également très variés au vu de l'analyse granulométrique. Chacun de ces sols a été analysé à deux reprises pour la détermination du carbone organique par colorimétrie après une oxydation sulfochromique, par calcul à partir de l'analyse élémentaire et la calcimétrie, et par analyse élémentaire précédée d'une étape de décarbonatation des sols. La moyenne des résultats obtenus pour chaque méthode a été utilisée pour l'étude comparative ci-après présentée.

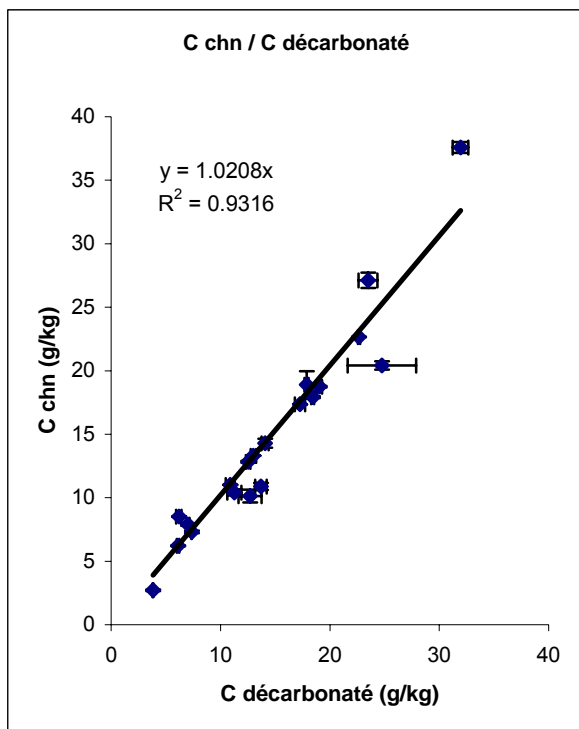
Tableau 2

caractéristiques	unité	R	E	F	E	R	E	N	C	E	S
		<b>1202</b>	<b>2101</b>	<b>3601</b>	<b>3604</b>	<b>4501</b>	<b>5101</b>	<b>5901</b>	<b>6302</b>	<b>6801</b>	<b>8401</b>
argile	g/kg	365	215	315	273	457	220	205	267	471	99
limon fin	g/kg	375	217	328	415	190	307	239	410	217	121
limon grossier	g/kg	138	125	140	158	76	177	490	99	163	74
sable fin	g/kg	53	63	89	55	130	80	64	85	100	217
sable grossier	g/kg	69	380	128	99	147	216	2	139	49	489
pH eau		7,9	8,1	8,0	8,1	8,0	8,2	7,6	8,1	8,0	8,5
CaCO3 total	g/kg	17	501	134	215	7	647	5	72	17	347

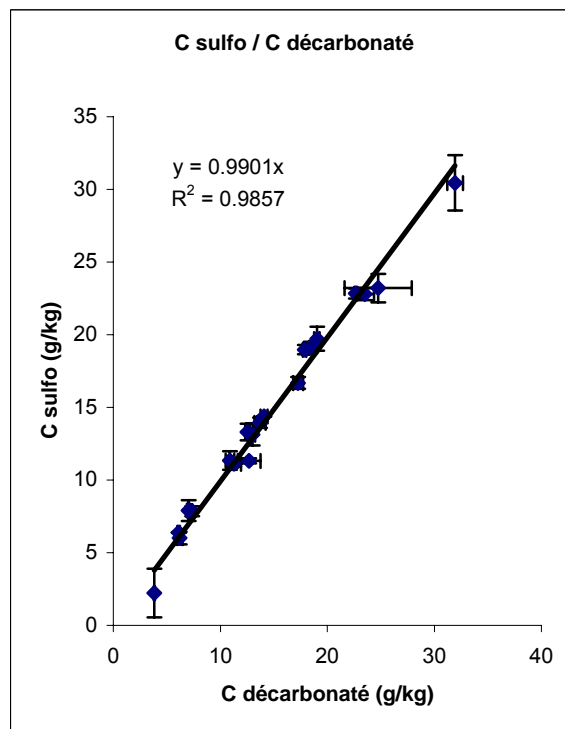
Tableau 3

caractéristiques	unité	R	E	F	E	R	E	N	C	E	S
		<b>8403</b>	<b>8405</b>	<b>8409</b>	<b>8410</b>	<b>8411</b>	<b>8412</b>	<b>8413</b>	<b>8414</b>	<b>8415</b>	<b>8602</b>
argile	g/kg	83	126	203	143	60	191	236	491	256	215
limon fin	g/kg	99	298	204	96	20	313	331	326	326	297
limon grossier	g/kg	119	284	172	100	16	181	160	70	180	91
sable fin	g/kg	511	229	268	420	558	184	138	84	182	176
sable grossier	g/kg	188	63	153	241	346	131	135	29	56	221
pH eau		8,5	8,4	8,4	8,5	8,5	8,4	8,0	8,3	8,3	8,0
CaCO3 total	g/kg	424	427	431	212	42	538	846	273	359	244





Grappe 2



Grappe 3

Le graphe 2 met en évidence les limites d'utilisation de la méthode de calcul du carbone organique à partir du dosage du carbone total par analyse élémentaire et de la détermination du taux de carbone minéral par extrapolation de la calcimétrie. En effet, les valeurs de la pente et du coefficient de corrélation sont assez moyennes. On observe très nettement des points éloignés de la droite de régression.

Dans le graphe 3, la pente et le coefficient de corrélation de la droite de régression sont proches de 1. Les deux méthodes donnent des résultats bien corrélés entre eux et sont de fidélité équivalente. On peut alors considérer que la méthode d'analyse élémentaire précédée de la décarbonatation automatisée des sols est équivalente à la méthode de dosage direct du carbone organique par colorimétrie après une oxydation sulfochromique pour le traitement de sols calcaires.

## Conclusion

Etant donné les problèmes importants d'hygiène et sécurité soulevés par l'utilisation du mélange sulfochromique, la méthode d'analyse élémentaire, plus sécurisée, s'avère être une méthode alternative pour le traitement de grandes quantités de sols carbonatés dans un laboratoire de routine.

Au laboratoire d'analyses des sols d'Arras, la méthode par combustion sèche a remplacé depuis plusieurs années la méthode d'oxydation sulfochromique. La détermination du carbone organique se fait dans la grande majorité des cas par calcul de la différence entre le carbone total et le carbone minéral.

La méthode de dosage direct du carbone organique après décarbonatation des sols est réservée aux échantillons de très faible quantité rendant impossible la calcimétrie (exemple des séparations granulométriques) et les sols fortement carbonatés dont le résultat de calcimétrie est supérieur à 700 g/kg. Ce seuil est conventionnel et peut changer selon les laboratoires, pour le LAS d'Arras il a été établi à partir des variabilités observées sur la méthode indirecte.