

~~TH-E3~~  
CD1

I.N.R.A. - AVIGNON  
Science du Sol  
84140 MONTEFAVET

I.U.T. LYON 1  
Département de chimie  
69100 VILLEURBANNE

*Rapport de 1ère Année*

Electrode Spécifique

Dosage du Calcium, du Potassium, du Chlorure et du Cuivre

Marianne FOREY

17 février - 13 mars 1992

*Rapport de 1ère Année*

Electrode Spécifique  
Dosage du Calcium, du  
Potassium, du Chlorure  
et du Cuivre

Marianne FOREY

## AVANT PROPOS

Je voudrais remercier **Mr Laurent BRUCKLER**, directeur de la station science du sol de m'avoir accueillie pour ce stage.

Je remercie aussi **Mme Anne Marie de COCKBORNE** pour sa gentillesse, le temps qu'elle a su me consacrer malgré un emploi du temps chargé et pour l'aide qu'elle m'a apportée au moment de la rédaction de ce rapport.

Je remercie enfin **Mr NURY**, professeur de chimie à l'IUT de Villeurbanne, d'avoir accepté d'être mon maître de stage.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PRESENTATION DE L'INRA	2
- Statut	2
- Missions	2
- Ressources	2
- Organisation	2
- Le centre de recherche d'Avignon	2
- La station science du sol	3
IONOMETRIE	5
- Principe	5
- Paramètres influençants les mesures	5
- Etalonnage	6
- Sensibilité	6
- Avantages et inconvénients	6
- Les électrodes	6
DISPOSITIF EXPERIMENTAL	8
- Dosage du calcium, du potassium et des chlorures dans des échantillons d'eau, à l'électrode spécifique. Mode opératoire	8
- Dosage du cuivre à l'électrode spécifique. Mode opératoire	9
PRESENTATION DES RESULTATS	11
- Dosage de $Ca^{++}$ , $K^+$ , $Cl^-$	11
- Dosage du cuivre	12
CONCLUSION	15
ANNEXE	16

## INTRODUCTION

La station Science du Sol étudie les phénomènes qui ont lieu dans le sol ou dont le sol est l'objet, mais plus particulièrement les phénomènes de transfert, avec prise en compte du système racinaire.

L'équipe de recherche à laquelle j'ai été affectée s'intéresse à la chimie de l'eau (de surface et souterraine). Il faut donc souvent doser les différents éléments présents dans ce milieu.

Le travail qui m'a été confié est :

- le dosage du calcium, du potassium et des chlorures dans des échantillon d'eau;
- la comparaison de deux méthodes pour doser le cuivre d'un échantillon d'eau à l'électrode spécifique :

  - la méthode d'étalonnage direct;
  - la titration à l'EDTA.

## Présentation de l'I.N.R.A.

### STATUT

Fondé en 1946, l'I.N.R.A est depuis 1984 un établissement public qui emploie 8300 personnes en France. Il s'agit du troisième organisme de recherche français après le C.N.R.S. et le C.E.A. L'institut est placé sous la tutelle de deux ministères :

- Le ministère chargé de l'Agriculture et des Forêts;
- Le ministère chargé de la Recherche et de la Technologie.

### MISSIONS

L'I.N.R.A. a reçu pour mission : (décret du 14.12.84)

- Organiser et exécuter toutes les recherches intéressant l'agriculture et les industries qui lui sont liées;
- Contribuer à l'élaboration de la politique nationale de recherche;
- Publier et diffuser les résultats de ses travaux;
- Apporter son concours à la formation;
- Effectuer des expériences scientifiques.

### RESSOURCES

L'I.N.R.A. dispose d'un budget d'environ 2.5 millions de francs dont 13 % proviennent de ses propres ressources (ventes de produits agricoles, analyses, brevets, droit de licence sur les variétés obtenues, contrats de recherche).

### ORGANISATION

L'institut est un organisme très décentralisé : en effet 70% du personnel travaille en dehors de la région Paris-Ile de France. Il a des relations avec environs 70 pays où sont effectuées chaque année quelques 2000 missions. Il regroupe 300 sites d'activité et couvre 11000 hectares d'exploitation pour le travail expérimental. Il est organisé en 28 départements sous la responsabilité d'un chef de département assisté du conseil scientifique et du conseil de gestion. Ces départements sont regroupés en 6 secteurs sous l'autorité d'un directeur scientifique. En France on compte 22 centres de recherche, chacun d'eux placés sous la direction d'un président de centre assisté du conseil scientifique et du conseil de gestion.

### LE CENTRE DE RECHERCHE D'AVIGNON

Ce centre est situé au coeur d'une région d'intense production agricole. Ses recherches visent à améliorer les facteurs de productions maraîchères et fruitières, ainsi que la gestion des forêts méditerranéennes.

Il comprend les domaines de Saint Paul, Saint Maurice et un domaine dans Avignon. Il s'est installé en 1953 sur le domaine de Saint Paul à Montfavet avec la mise en place des

stations d'Agronomie et de Zoologie. Il couvre aujourd'hui 80 hectares pour 20 stations. Son effectif est de 410 personnes dont 85 ingénieurs (de recherche et d'étude), 95 scientifiques (chargés de recherche et directeurs de recherche), 190 techniciens et 40 employés administratifs

Il comprend deux secteurs :

- Les productions végétales;
- Le milieu physique.

Il regroupe 10 stations :

- Agronomie : Effets de techniques culturales sur les rendements.
- Bioclimatologie : Influence du climat sur la production agricole et sur l'environnement.
- Biométrie : Problèmes liés à la variabilité des processus.
- Laboratoire d'automatique et micro-informatique (L.A.M.A.) : Développement d'outil logiciels et réalisation de prototypes électroniques, Informatique : Gestion des moyens informatiques; assistance; maintenance.
- Recherches fruitières et méditerranéennes : Création et sélection de variétés de porte-greffes adaptés au midi méditerranéen.
- Zoologie et Apidologie : Lutte intégrée en verger contre les insectes ravageurs des cultures; étude des noctuelles; génétique et amélioration de l'abeille.
- Technologie des produits végétaux : Méthodes physiques d'étude des fruits, légumes et dérivés; biochimie métabolique et technologie; biochimie appliquée.
- Phytopharmacie et Ecotoxicologie : Propriétés des produits chimiques utilisés en agriculture; conséquence de leur utilisation sur l'environnement; étude des pollutions atmosphériques.
- Unité d'écodéveloppement : Etude des structures et des relations sociales et leurs transformations dans les zones rurales de la Vallée du Rhône; Economie et sociologie des zones de grandes exploitations.
- Science du sol : voir ci-dessous.

## LA STATION SCIENCE DU SOL

Elle étudie les relations entre le sol et les plantes. Les recherches se déroulent selon 4 axes principaux :

- Les transferts de masse et de chaleur dans le sol nu et sous couvert végétal.
- L'espace poral et la structure du sol; les conséquences pour les propriétés mécaniques et les transferts.
- Les interactions physiques entre le sol et les organes vivants souterrains.
- La télédétection.

Le personnel permanent de la station comprend:

- un directeur de station qui est également directeur de recherche;
- 9 scientifiques;
- 4 ingénieurs;
- 3 assistants-ingénieurs;
- 5 techniciens;
- 1 secrétaire.

Le travail qui se déroule au laboratoire ou sur le terrain, est un travail d'équipe. Les travaux effectués ne présentent aucun danger malgré la manipulation d'éléments radioactifs. Pour ce personnel un contrôle médical est assuré, et le port du dosimètre (film) est obligatoire sous contrôle du SCPRI.

L'équipe avec laquelle j'ai travaillé, effectue des recherches sur la chimie de l'eau dans le cadre de l'environnement.

## IONOMETRIE

### ELECTRODES SPECIFIQUES

#### PRINCIPE

Cette méthode, basée sur la loi de Nernst, revient à mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans la solution à analyser; l'une étant l'électrode spécifique de l'ion recherché, l'autre étant l'électrode de référence. Le potentiel à travers la membrane de l'électrode spécifique est donné par la relation suivante :

$$E = E_0 \pm 2.3 \frac{RT}{nF} \log A$$

Avec  $R = 8.32 \text{ J/mol/}^\circ$

$T =$  Température en  $^\circ\text{K}$

$n =$  Valence de l'ion

$A =$  Activité de la solution à dosée

$F =$  Nombre de Faraday ( $1F = 96500$  Coulombs)

$E_0 =$  Potentiel standard de l'électrode de référence.

L'activité d'une solution est liée à sa concentration par un coefficient qui tend vers 1, quand la concentration tend vers zéro. Pour des solutions dont la concentration est inférieure ou égale à  $10^{-2}$  M on pourra confondre l'activité et la concentration. L'équation devient :

$$E = E_0 \pm 2.3 \frac{RT}{nF} \log C$$

#### PARAMETRES INFLUENCENT LES MESURES

##### La force ionique.

La force ionique représente la quantité totale d'ions présents dans la solution. Lorsqu'on utilise la méthode par étalonnage direct, il sera nécessaire que les solutions étalons soient à la même force ionique que les solutions échantillons. On utilisera donc un ajusteur de force ionique dont la nature varie selon l'ion dosé :

Dans le cas du  $\text{Ca}^{++}$  on utilise du  $\text{KCl}$  de concentration 4 M

Dans le cas du  $\text{K}^+$  on utilise du  $\text{NaCl}$  de concentration 5 M

Dans le cas du  $\text{Cl}^-$  on utilise du  $\text{NaNO}_3$  de concentration 5 M

Dans le cas du  $\text{Cu}^{++}$  on utilise du  $\text{NaNO}_3$  de concentration 5 M

M

Pour ne pas fausser les résultats la quantité d'ajusteur ne doit pas dépasser 50 fois celle de l'ion à doser.

### Température

La température intervient dans le terme  $2.3RT/nF$  qui représente la pente de l'électrode. Une variation de température de  $5^{\circ}\text{C}$  entraîne une variation de 2 % de la pente de la courbe. C'est donc afin de diminuer les erreurs dues aux variations de température que les mesures seront faites dans une pièce climatisée à  $25^{\circ}\text{C}$ .

### Interférences avec d'autres ions

Les électrodes spécifiques à un ion peuvent réagir avec d'autres ions, car elles ne sont pas totalement spécifiques de l'ion pour lequel elles ont été fabriquées. En effet, les solutions étalons contiennent en général deux ions, alors que la solution échantillon en contiendra d'avantage. Il faudra donc veiller à corriger ce problème. Pour ce faire, on ajoutera une solution qui aura deux rôles : réduire les interférences et ajuster les forces ioniques.

## ETALONNAGE

L'ionométrie nécessite un étalonnage qui sera effectué à partir de solutions dites étalons de concentration connues.

## SENSIBILITE

La sensibilité de cette méthode est bonne : on peut détecter de très faibles concentrations mais pour des concentrations élevées on ne peut pas détecter les faibles variations.

## AVANTAGES ET INCONVENIENTS

### Avantages

- Rapidité de la mesure;
- Large domaine d'étude.

### Inconvénients

- Les électrodes spécifiques sont sensibles à une variation de température;
- La spécificité de l'électrode n'est pas totale;
- Les électrodes spécifiques sont sensibles à une différence de force ionique;

## LES ELECTRODES

Les électrodes spécifiques sont de différents types, on distingue :

- pour les éléments  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ , l'électrode spécifique à membrane liquide, elle a un embout sensible interchangeable qui contient une solution de remplissage gélifiée et une membrane dont la nature est différente selon l'électrode. Cette membrane est saturée avec un liquide échangeur d'ion.

- pour les éléments  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ , l'électrode à cristal solide.

Ces électrodes spécifique sont associées à une électrode de référence à double ou simple jonction.

- En association aux électrodes de  $\text{Cu}^{++}$  et de  $\text{NO}_3^-$ , l'électrode de référence double jonction;

- En association aux électrodes  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , l'électrode de référence simple jonction.

le liquide de remplissage de ces électrodes, est lié à la nature de l'ion à doser.

## DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le travail effectué se compose de deux parties :

- détermination de la concentration en chlorure, en calcium, et en potassium d'échantillons d'eau prélevés sur le site de Roujan (Hérault).
- mise au point méthodologique, dosage du cuivre à l'électrode spécifique lors de la titration à l'EDTA.

### A-) DOSAGE DU CALCIUM, DU POTASSIUM ET DES CHLORURES DANS DES ECHANTILLONS D'EAU A L'ELECTRODE SPECIFIQUE. MODE OPERATOIRE

#### REACTIFS

- Solution de chlorure de calcium 0.1 M
- Solution de chlorure de sodium 0.1 M
- Solution de chlorure de potassium 0.1 M
- Les solutions ajusteurs de force ionique :
  - KCl 4 M pour  $\text{Ca}^{++}$
  - NaCl 5 M pour  $\text{K}^+$
  - $\text{NaNO}_3$  5 M pour  $\text{Cl}^-$
- Echantillons d'eau.

#### PREPARATION DES GAMMES ETALONS

Domaine d'étude de l'ion :

- $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{K}^+$  :  $10^{-1}$  à  $10^{-6}$  M
- $\text{Cl}^-$   $10^{-1}$  à  $5 \cdot 10^{-5}$  M

Pour le calcium et le potassium on préparera les solutions étalons suivants  $10^{-2}$  M,  $10^{-3}$  M,  $10^{-4}$  M,  $5 \cdot 10^{-5}$  M,  $10^{-5}$  M à partir de  $\text{CaCl}_2$  0.1 M pour  $\text{Ca}^{++}$  et KCl 0.1 M pour  $\text{K}^+$ .

Pour les chlorures on préparera les solutions étalons  $10^{-2}$  M,  $10^{-3}$  M,  $4 \cdot 10^{-4}$  M,  $10^{-4}$  M,  $4 \cdot 10^{-5}$  M, à partir de NaCl 0.1 M.

#### MESURES

Lors de la mesure on prélève 20 ml de solution étalon et de solution échantillon auxquelles on ajoute 400  $\mu\text{l}$  de l'ajusteur de force ionique correspondant.

## B-) DOSAGE DU CUIVRE A L'ELECTRODE SPECIFIQUE MODE OPERATOIRE

### REACTIFS

- Solution de nitrate de cuivre 0.1 M;
- Ajusteur de force ionique : solution de nitrate de sodium;
- Solution d'acide nitrique.
- Solution d'EDTA 0.1 M

### PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS

Les solutions étalons sont préparées à partir d'une solution de nitrate de cuivre 0.1 M.

- 20 ml  $10^{-1}$ , compléter à 200 ml par H<sub>2</sub>O permutée =  $10^{-2}$  M
- 20 ml  $10^{-2}$ , compléter à 200 ml par H<sub>2</sub>O permutée =  $10^{-3}$  M
- 20 ml  $10^{-3}$ , compléter à 200 ml par H<sub>2</sub>O permutée =  $10^{-4}$  M
- 10 ml  $10^{-3}$ , compléter à 200 ml par H<sub>2</sub>O permutée =  $5 \cdot 10^{-5}$  M
- 20 ml  $10^{-4}$ , compléter à 200 ml par H<sub>2</sub>O permutée =  $10^{-5}$  M
- 10 ml  $10^{-4}$ , compléter à 200 ml par H<sub>2</sub>O permutée =  $5 \cdot 10^{-6}$  M
- 20 ml  $10^{-5}$ , compléter à 200 ml par H<sub>2</sub>O permutée =  $10^{-6}$  M

### PREPARATION DES ECHANTILLONS

#### Extraction des éléments du sol solubles à l'eau.

Cette extraction se fait dans un rapport sol-eau permutée de 1 pour 10. Après un agitation mécanique de 1 heure, on sépare les deux phases par filtration. Le filtrat est alors utilisé pour préparer des solutions de cuivre de concentration connues.

#### Préparation des solutions.

On a procédé comme suit :

- 1-) Le filtrat n'a pas été amené à pH=4
- 2-) Le filtrat a été amené à pH=4 par une solution d'acide nitrique 1N.

Dans les deux cas les solutions auront les concentrations suivantes :

- 10 ml  $10^{-1}$ , compléter à 100 ml par du filtrat =  $10^{-2}$  M
- 10 ml  $10^{-2}$ , compléter à 100 ml par du filtrat =  $10^{-3}$  M
- 10 ml  $10^{-3}$ , compléter à 100 ml par du filtrat =  $10^{-4}$  M
- 5 ml  $10^{-3}$ , compléter avec 90 ml de filtrat =  $5 \cdot 10^{-5}$  M
- 10 ml  $10^{-4}$ , compléter à 100 ml par du filtrat =  $10^{-5}$  M
- 5 ml  $10^{-4}$ , compléter avec 90 ml de filtrat =  $5 \cdot 10^{-6}$  M
- 10 ml  $10^{-5}$ , compléter à 100 ml par du filtrat =  $10^{-6}$  M
- 20 ml H<sub>2</sub>O, compléter à 200 ml par du filtrat = 0

### MESURES

Prélever 20 ml de chacune des solutions étalons ainsi que les solutions préparées à partir du filtrat amené à pH=4 et ajouter 400 µl d'ajusteur de force ionique (NaNO<sub>3</sub> 5 M).  
Prélever 20 ml du zéro, ajouter 400 µl de NaNO<sub>3</sub> 5 M et ajuster le pH à 4.

Prélever 2 fois 20 ml des solutions préparées à partir du filtrat non ajusté, ajouter 400  $\mu$ l de  $\text{NaNO}_3$  5 M. A une série on ajoutera le volume nécessaire d'acide nitrique pour ajuster à  $\text{pH}=4$ , volume déterminé à partir de la solution de concentration 0.

#### TITRATION - DOSAGE DU CUIVRE A L'EDTA

##### Préparation de la solution EDTA :

Peser 32.7 g d'EDTA disodique et les dissoudre dans 1 l d'eau permutée. On obtient une solution  $10^{-1}$  M.

On prépare alors les solutions de molarité  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  comme suit :

20 ml  $10^{-1}$ , compléter à 200 ml par de l'eau permutée =  $10^{-2}$  M

20 ml  $10^{-2}$ , compléter à 200 ml par de l'eau permutée =  $10^{-3}$  M

20 ml  $10^{-3}$ , compléter à 200 ml par de l'eau permutée =  $10^{-4}$  M

On dosera la solution de cuivre en utilisant une solution EDTA d'une molarité supérieure d'un facteur de 10. Ainsi la solution de cuivre de molarité  $10^{-2}$  M sera titrée par une solution  $10^{-1}$  M d'EDTA.

##### Préparation des échantillons.

L'expérimentation a par la suite porté sur des solutions d'extraction de natures différentes. On a retenu 6 extractions ou filtrats auxquels nous avons comme précédemment ajouté des quantités connues de cuivre .

5 ml  $10^{-1}$ , compléter à 50 ml avec du filtrat = A

5 ml  $10^{-2}$ , compléter à 50 ml avec du filtrat = B

2 ml  $10^{-1}$ , compléter à 50 ml avec du filtrat = C

3 ml  $10^{-3}$ , compléter à 50 ml avec du filtrat = D

2 ml  $10^{-2}$ , compléter à 50 ml avec du filtrat = E

5 ml  $10^{-3}$ , compléter à 50 ml avec du filtrat = F

Cette préparation a été faite en double dans un cas le filtrat n'a pas été ajusté à  $\text{pH}=4$ , et dans l'autre il a été ajusté à  $\text{pH}=4$ .

## PRESENTATION DES RESULTATS

### A-) DOSAGE Ca<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>

#### 1 ) Courbes d' étalonnages

Pour chaque élément nous avons procédé à un étalonnage, et effectué un ajustement statistique pour la partie linéaire de la courbe. La relation logarithme de la concentration (Log C) en fonction de la différence de potentiel (E) est de la forme :

$$Y = a.X + b \quad (\text{Annexe 1})$$

où Y = Log C en mg/l et X = E en mV

Les expressions numériques de cet ajustement sont

***Pour l'ion Calcium***

$$\text{Log C} = 0.0351 \pm 0.0002 E + 1.506 \pm 0.006$$

***Pour l'ion Potassium***

$$\text{Log C} = 0.0171 \pm 0.0002 E + 3.17 \pm 0.02$$

***Pour l'ion Chlorure***

$$\text{Log C} = -0.018 \pm 0.006 E + 4.48 \pm 0.09$$

La représentation graphique de chaque relation est donnée aux figures 1, 2 et 3

#### 2 ) Les résultats

Pour déterminer la concentration en Ca<sup>++</sup>, K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, des échantillons, nous avons utilisé les expressions numériques de la partie linéaire des courbes d'étalonnage. Pour les échantillons en dehors de la linéarité, nous avons procédé à une lecture graphique. L'ensemble des résultats est donné au tableau 1.

***La teneur en calcium*** est assez élevée, ce qui est en accord avec le milieu pédologique puisque nous sommes en présence de sol calcaire, d'ailleurs, les pH mesurés sur le terrain sont de l'ordre de 7.5.

***La teneur en potassium*** est tout à fait en accord avec ceux que l'on rencontre couramment dans les eaux.

***La teneur en chlorure***, quant à elle paraît élevée principalement pour le n°P6 qui présente une concentration de 414 mg/l.

Figure 1 Courbe d'étalonnage de l'ion calcium

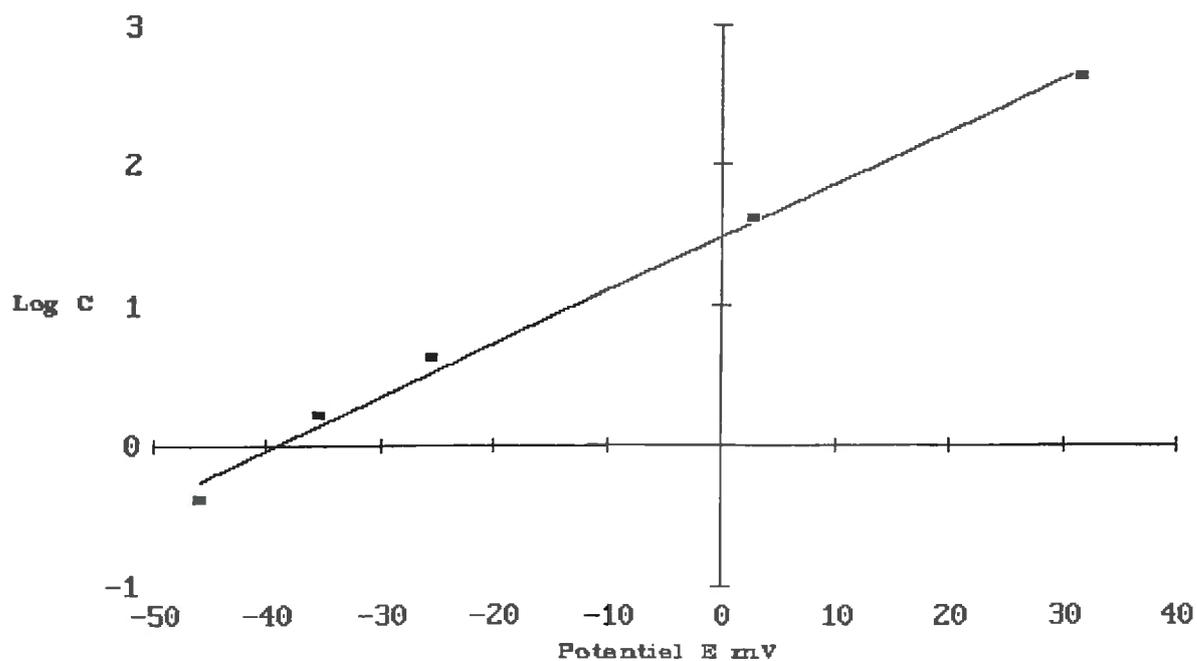


Figure 2 Courbe d'étalonnage de l'ion potassium

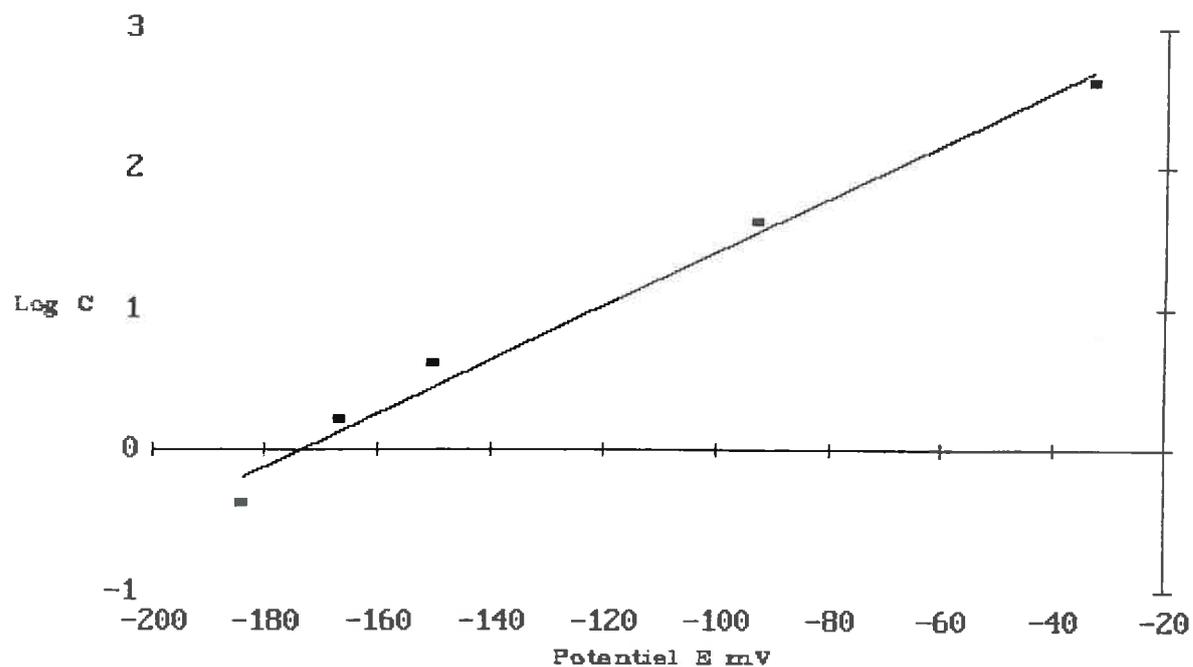
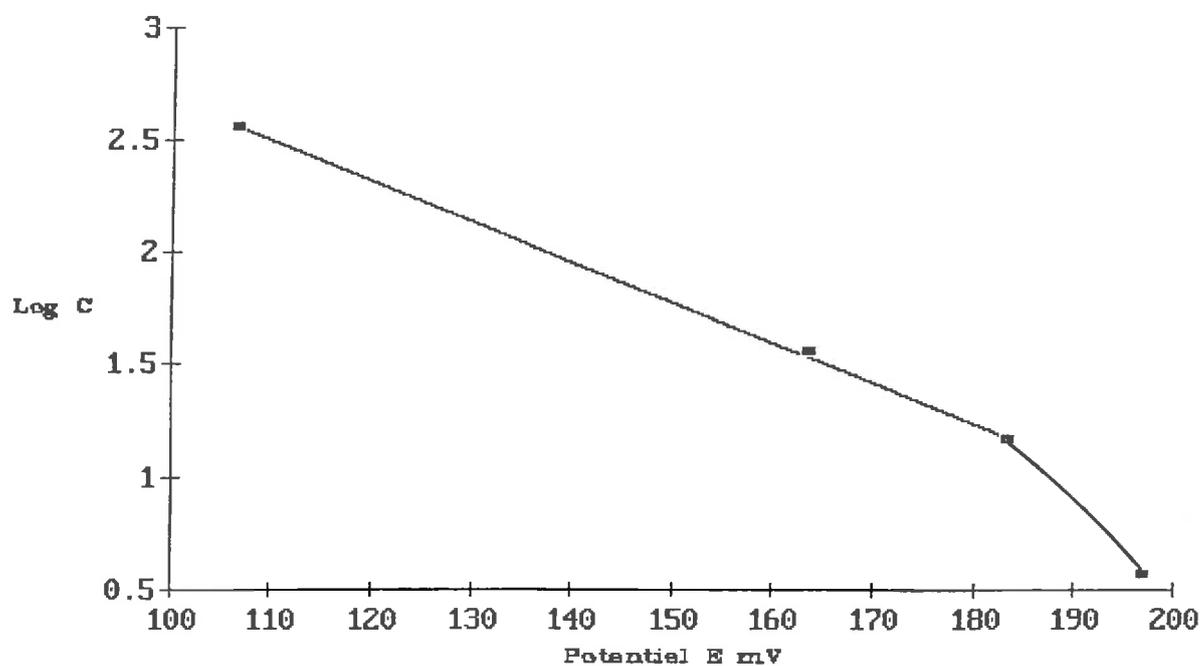


Figure 3 Courbe d'étalonnage de l'ion chlorure



Echantillons	Ca <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
P <sub>6</sub>	138	3.6	414
P <sub>1</sub>	275	2.5	95.1
P <sub>7</sub>	159	3.9	70.2
P <sub>3</sub>	144	1.2	74.4

Tableau 1 - Concentration en Calcium, Potassium et Chlorure d'eaux souterraines

## B-) DOSAGE DU CUIVRE

### 1 ) Etalonnage

Pour tester l'influence des ions dissous dans une solution du sol sur la détermination de la concentration en cuivre à l'électrode spécifique nous avons testé différentes matrices. Pour ce faire nous avons réalisé des étalons dans différents milieux. (Figure 4)

- *La courbe A* représente les étalons effectués uniquement dans de l'eau permutée, le pH des ces solutions est aux environs de 4.
- *La courbe B* représente les étalons dans une solution du sol dont le pH a été ramené à 4 avant l'ajout des solutions de cuivre.
- *La courbe C* représente les étalons dans une solution du sol dont le pH a été ramené à 4 après ajout des solutions de cuivre. Avant ajustement du pH, nous avons observé un précipité d'hydrate de cuivre qui s'est dissous lorsqu'on a acidifié le milieu.
- *La courbe D* représente les étalons dans la solution du sol sans ajustement de pH. Nous observons également la formation d'un précipité d'hydrate de cuivre.

Dans tous les cas la solution du sol a été la même.

L'analyse de ces courbes montre que, la courbe A étant prise comme référence :

-*Les courbes B et C* sont confondues dans leur partie linéaire mais tendent à s'éloigner lorsqu'elles s'incurvent (figure 4). Donc, lorsqu'on acidifie le milieu l'hydrate de cuivre semble totalement dissous surtout jusqu'aux environs de 0.6 mg/l. Par ailleurs, elles sont proches de la courbe A pour les concentrations élevées mais la différence est d'autant plus forte que les concentrations sont faibles. En conséquence, on ne pourra pas utiliser un étalonnage direct. Pour ce faire, il faudrait disposer d'une solution tampon qui jouerait à la fois le rôle d'ajusteur de force ionique, d'ajusteur de pH et de correcteur d'interférences.

-*La courbe D* donne des résultats totalement différents. Le pH des solutions est de l'ordre de 8 et nous observons un léger précipité d'hydrate de cuivre, ce qui implique que la quantité de cuivre dissous est plus faible que dans les solutions acides. L'électrode spécifique ne répondant qu'au cuivre en solution il est normal d'avoir des potentiels très différents.

## 2 ) Titration à l'EDTA

Le dosage du cuivre à l'électrode spécifique peut être effectué par titration à l'EDTA, et dans ce cas la précision de la mesure est de  $\pm 0.1 \%$  (ORION 1991).

### a-) Un exemple de dosage à l'EDTA

Nous avons prélevé 50 ml de la solution à doser, dans laquelle nous avons placé les électrodes (électrode de  $\text{Cu}^{++}$  et de référence). Nous avons ajouté à la micropipette l'EDTA par une incrémentation de 250  $\mu\text{l}$ . A chaque incrémentation, nous notons le potentiel et le volume ajouté.

A la figure 5 nous donnons la courbe représentant la variation du potentiel (E) en fonction du volume cumulé d'EDTA ajouté. On observe un point d'inflexion qui nous indique le volume d'EDTA versée et le potentiel à l'équivalence. Pour obtenir la concentration en cuivre de l'échantillon on effectue différents calculs. A l'équivalence on peut dire que les produits des normalités et des volumes du titrant et du soluté sont égaux. On a la relation :

$$N_s V_s = N_t V_t$$

Avec :

- $N_s$  et  $N_t$  sont les normalités respectives de l'échantillon et de la solution EDTA;
- $V_s$  et  $V_t$  sont les volumes respectifs de l'échantillon et de la solution EDTA au point d'équivalence.

Sachant que les solutions molaires de cuivre et d'EDTA sont deux fois normales, la relation reste donc vraie lorsqu'on l'exprime en concentration :

$$C_s V_s = C_t V_t$$

La concentration en soluté nous est alors donnée par la relation suivante :

$$C_s = C_t \frac{V_s}{V_t}$$

### b-) Résultats

La détermination du cuivre par dosage à l'EDTA a porté, d'une part sur des solutions étalons (matrice eau permutée), et d'autre part sur des solutions du sol auxquelles nous avons ajouté une quantité connue de cuivre, celles-ci étant initialement exemptes de cuivre.

L'analyse des résultats obtenus dans les deux cas montre que nous retrouvons bien les quantités ajoutées (tableau 2 et 3). Ce qui est confirmé par l'analyse statistique

lorsque nous calculons la régression linéaire de la relation, concentration en cuivre mesurée par titration à l'EDTA (Y) en fonction de la concentration en cuivre théoriquement ajoutée (X), (Figure 6). L'expression numérique est :

$$Y = 1.06 \pm 0.01 X - 2 \pm 4 \quad (\text{Annexe 1})$$

Variance expliquée : 99.7 %

T de student observé de la pente : 77

T de student observé de l'ordonnée à l'origine : 0.6

Le T de student pour  $N - 1$  ( $21 - 1$ ) = 20 degrés de liberté est de 2.85. On remarque que le T observé de l'ordonnée à l'origine est inférieur au théorique, par conséquent l'ordonnée à l'origine n'est pas significative. L'expression numérique s'exprime alors :

$$Y = 0.95 X \quad (\text{Annexe 1})$$

Figure 4 Courbes d'étalonnage dans différents milieux

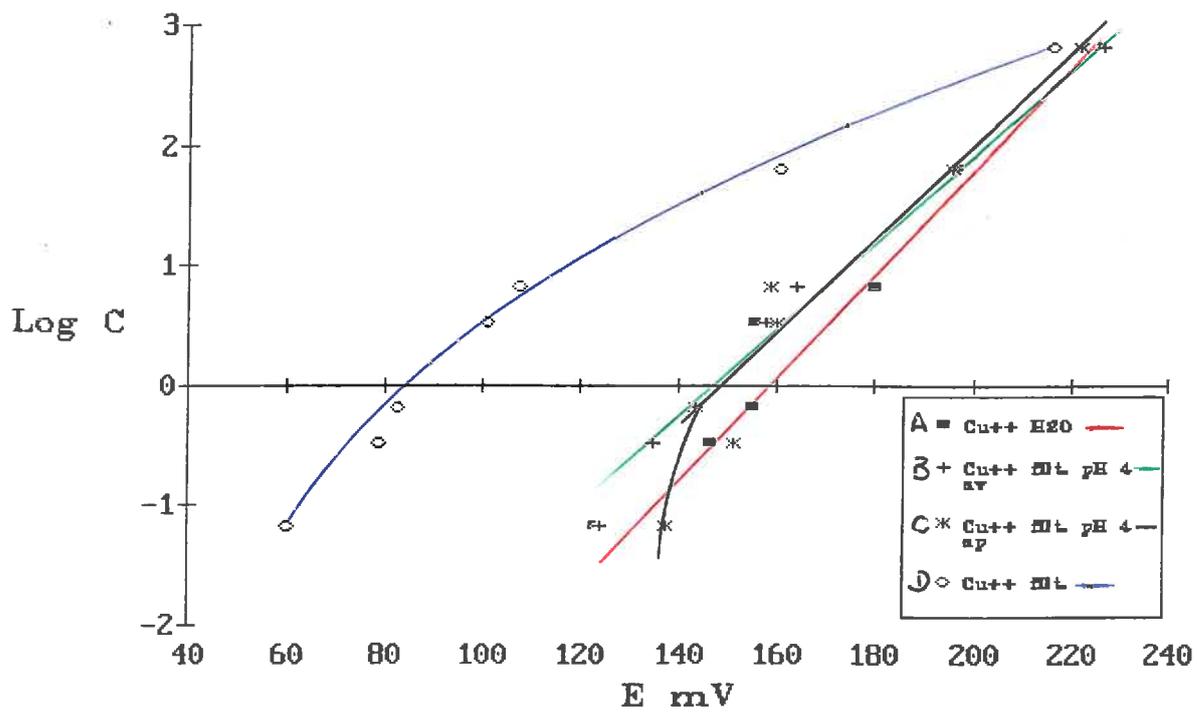
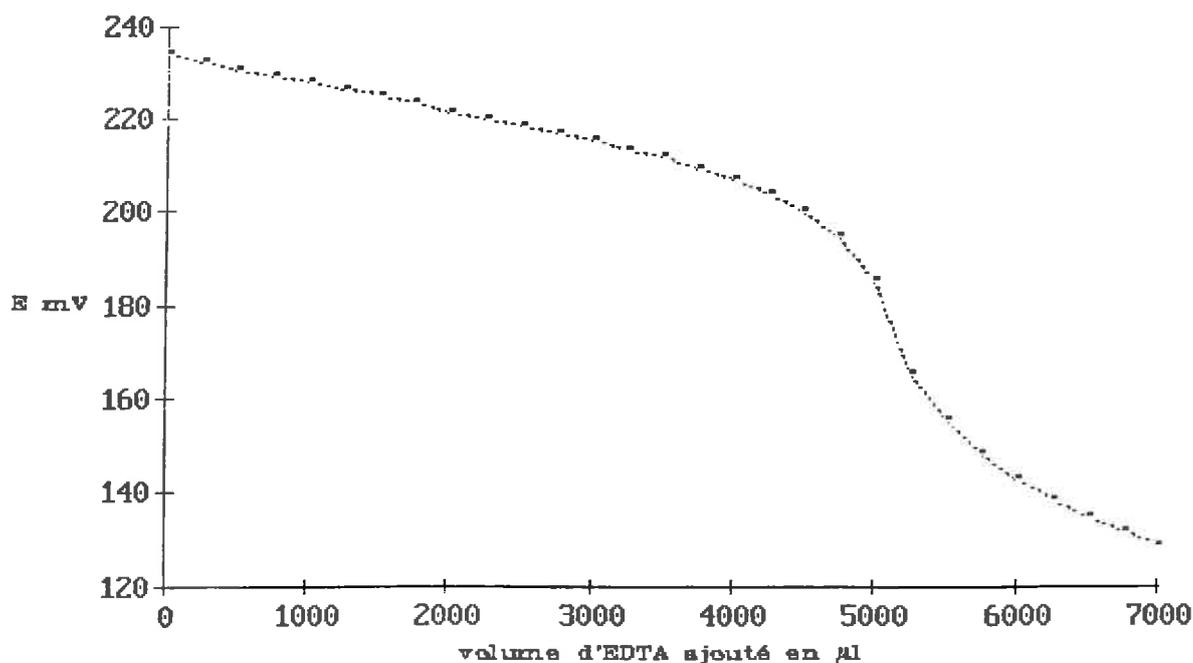


Figure 5 Courbe du dosage du cuivre par l'EDTA



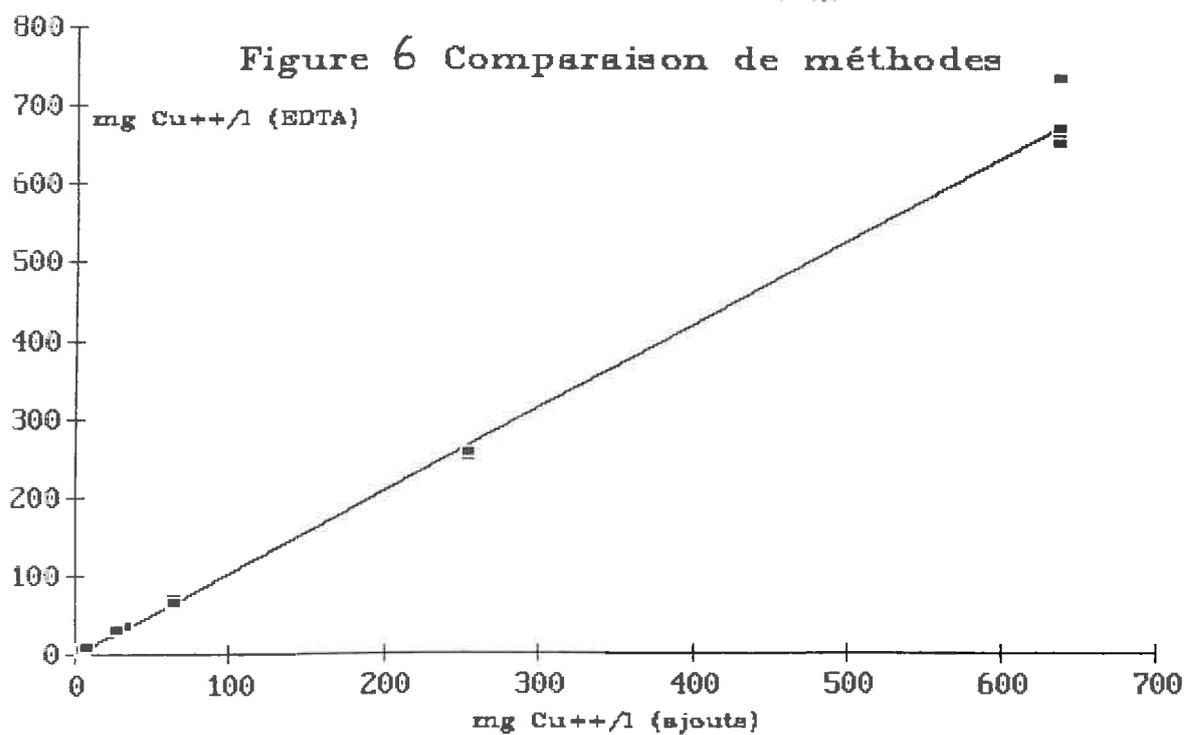
Concentration Cu <sup>++</sup> mg/l théorique	mesurée
635.00	660.40
635.00	660.40
63.50	63.50
63.50	62.23
31.75	33.66
6.35	6.67

Tableau 2 - Résultats de dosage à l'EDTA pour les solutions étalons.

Ech.	A	B	C	D	E	F	G	H	I
				Cu <sup>++</sup> mg/l					
I	635	63.5	254	3.81	25.4	6.35	635.0	63.5	6.35
II	730	62.9	248	3.37	28.6	7.70	647.7	66.7	6.35
III	667	61.6	254	3.62	27.3	6.35			
IV							582.3	82.6	

Tableau 3 - Résultats de dosage à l'EDTA pour les solutions du sol. I = concentration théorique, II = ajustement à pH 4 avant apport de cuivre, III = ajustement de pH après apport de cuivre, IV = pas d'ajustement de pH.

Figure 6 Comparaison de méthodes



## CONCLUSION

J'ai effectué mon stage, dans une Unité de Science du Sol qui est plus particulièrement orientée vers l'aspect physique du sol. Cependant, dans certains cas elle a recourt à des méthodes de dosages chimiques, principalement lorsqu'elle étudie la façon dont les engrais se déplacent dans le sol ou la chimie de l'eau.

Dans d'autres unités comme la Phytopharmacie, la Technologie des produits végétaux et l'Agronomie, la chimie est au service de la biologie, et les recherches s'appuient d'avantage sur des dosages chimiques ( utilisation de : chromatographie gazeuse, chromatographie ionique, absorption atomique, etc...).

Ce stage m'a surtout permis de découvrir l'existence, la mise en oeuvre et les limites d'une méthode d'analyse quantitative : la ionométrie.

## ANNEXE

## La régression linéaire

Les paramètres sont déterminés par la méthode des moindres carrés

$$\text{Regression } Y = aX + b$$

X est la variable explicative;

Y est la variable expliquée;

n est le nombre de données;

$\bar{X}$  et  $\bar{Y}$  sont les moyennes.

$$\sum (x - \bar{x})^2 = \sum x^2 - \bar{x} \sum x$$

$$\sum (y - \bar{y})^2 = \sum y^2 - \bar{y} \sum y$$

$$\sum y(x - \bar{x}) = \sum xy - \bar{x} \sum y$$

$$\sum x(y - \bar{y}) = \sum xy - \bar{y} \sum x$$

$$\sum (y - \bar{y})(x - \bar{x}) = \sum xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y$$

Coefficient de corrélation

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{s_x s_y (n-1)}$$

Coefficient a et b de la régression : a est la pente et b l'ordonnée à l'origine.

$$a = \frac{\sum xy - \bar{y} \sum x - \bar{x} \sum y + n(\bar{x}\bar{y})}{\sum x^2 - \bar{x} \sum x}$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

Les variances de a et b sont :

$$s_a^2 = \frac{s_e^2}{\sum x^2 - \bar{x} \sum x}$$

$$s_b^2 = \frac{s_e \sum x^2}{n \sum x^2 - \bar{x} \sum x}$$

Les intervalles de confiance des coefficients a et b sont :

$$a \pm TS_a$$

$$b \pm TS_b$$

T de Student théorique à n - 1 degrés de liberté, à la probabilité choisie, généralement pour des études au laboratoire p = 0.995. Il s'en suit que l'hypothèse b = 0 pourra être acceptée si le T de Student calculé est inférieur au T de Student théorique.

On a alors la régression simplifiée : Y = aX

$$a = \frac{\sum xy}{\sum x^2}$$