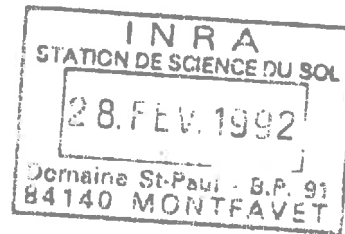


~~TH-ES~~
2
C03

INRA
SCIENCE du SOL
84140 MONTFAVET

I.U.T. MARSEILLE - St Jérôme
Département de Chimie
Promotion 1991-1992



**Dosage des ions nitrate,
calcium, cuivre à
l'électrode spécifique
dans la solution du sol.**

Magali BOSQUE - 1992

**Rapport de fin d'étude
Janvier - Février 1992**

INRA
SCIENCE du SOL
84140 MONTFAVET

I.U.T. MARSEILLE - St Jérôme
Département de Chimie
Promotion 1991-1992

**Dosage des ions nitrate, calcium, cuivre à l'électrode
spécifique dans la solution du sol.**

Magali BOSQUE

Rapport de fin d'étude
Janvier - Février 1992

AVANT PROPOS

Je tiens à remercier Mr **Laurent BRUCKLER**, directeur de l'Unité Science du Sol, qui m'a accueillie pour ce stage.

Je remercie particulièrement Mme **Anne-Marie de COCKBORNE** pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la rédaction de mon rapport.

Je remercie enfin Mr **P. COURBIS**, professeur à l'IUT de Marseille d'avoir accepté d'être mon parrain de stage.

RESUME

L'étude porte, d'une part sur le dosage à l'électrode spécifique des ions calcium, nitrate et cuivre dans la solution du sol, et d'autre part, sur la détermination de la densité solide de différents échantillons de sol.

Il a été dosé le calcium présent dans des solutions extraites du gypse initialement saturé en eau. La pression d'extraction a varié de 1 à 130 bars. On a observé quand la pression d'extraction augmente, une diminution du volume de solution extraite et de la concentration en calcium.

L'analyse statistique des résultats, lors du dosage de l'ion nitrate, pour le test comparatif de 3 ajusteurs de force ionique, sulfate d'ammonium 2M, solution correcteur d'interférences ORION et une solution mise au point au laboratoire (H_2SO_4 $10^{-3}N$, $CuSO_4$, $AgSO_4$, $AlSO_4$, K_2SO_4 , $24 H_2O$), montre que l'effet de ceux-ci est équivalent.

La mise au point méthodologique pour la mesure du cuivre à l'électrode spécifique a permis de montrer que les résultats obtenus par utilisation de solutions synthétiques sont cohérents avec la méthode de référence (absorption atomique), mais que ceux concernant les solutions de sol ne sont pas satisfaisants. En effet, le pH de la solution pose de gros problèmes ainsi que la façon dont est réalisé l'ajustement au pH approprié (pH de 4 à 3).

La densité solide a été mesurée au pycnomètre à eau pour 6 échantillons constituant un profil (0-120 cm), les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature (2.6 à 2.8).

Mots clefs : Electrode spécifique, nitrate, calcium, cuivre, ajusteur de force ionique, interférences, solution du sol, densité solide, sol, pycnomètre à eau.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
CHAPITRE I :	
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE	3
I- CENTRE DE RECHERCHE D'AVIGNON	3
I ₁ - Le domaine Saint Maurice	4
I ₂ - Le domaine Saint Paul	4
II- L'UNITE DE SCIENCES DU SOL	5
CHAPITRE II :	
THEORIE DE LA IONOMETRIE. ELECTRODE SPECIFIQUE	
PRINCIPE GENERAL DE LA IONOMETRIE	
I- PRINCIPE DE LA METHODE	6
II- THEORIE DE LA IONOMETRIE	6
III- ACTIVITE IONIQUE D'UNE SOLUTION	7
IV- SENSIBILITE DE LA METHODE	8
V- INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES SUR LA MESURE	8
VI- AVANTAGES ET INCONVENIENTS	9
LES ELECTRODES	
I- L'ELECTRODE DE CUIVRE	10
II- LES ELECTRODES DE CALCIUM ET DE NITRATE	10
CHAPITRE III :	
PRESENTATION DES RESULTATS	
A- ETUDE DE LA SOLUBILITE DU SULFATE DE CALCIUM DANS UN MILIEU POREUX IMPREGNE D'EAU	
I- MODE OPERATOIRE	12
II- PRINCIPE DE L'EXTRACTION	12
III- MESURE EFFECTUEES	12
IV- PRESENTATION DES RESULTATS	13
V- ANALYSE DES RESULTATS. CONCLUSION	14
B- MESURE DE L'ION NITRATE A L'ELECTRODE SPECIFIQUE ETUDE DES AJUSTEURS DE FORCE IONIQUE	
I- PROBLEME D'INTERFERENCES	15
II- MODE OPERATOIRE	15
III- PRESENTATION DES RESULTATS	16
IV- CONCLUSION	17

C- MISE AU POINT METHODOLOGIQUE
DOSAGE DU CUIVRE A L'ELECTRODE SPECIFIQUE

I- MODE OPERATOIRE	18
II- PRESENTATION DES RESULTATS	19
III- CONCLUSION	

CHAPITRE IV :
MESURE DE LA DENSITE SOLIDE METHODE AU PYCNOMETRE A EAU

I- PRINCIPE DE LA METHODE	24
II- PRESENTATION DES RESULTATS	25

CONCLUSION	27
------------	----

BIBLIOGRAPHIE	28
---------------	----

ANNEXE	29
--------	----

INTRODUCTION

L'unité Science du Sol a pour thème général de recherche l'étude des phénomènes qui ont lieu dans le sol ou dont le sol est l'objet. Elle s'intéresse plus particulièrement aux phénomènes de transfert dans le sol, avec prise en compte du système racinaire.

Le programme d'étude de l'équipe de recherche à laquelle j'ai été affectée s'intéresse aux problèmes liés à l'environnement : chimie de l'eau (eaux de surface et souterraine). Une telle étude implique de doser les éléments présents dans ces eaux, et nécessite donc de disposer de méthodes de mesure appropriées.

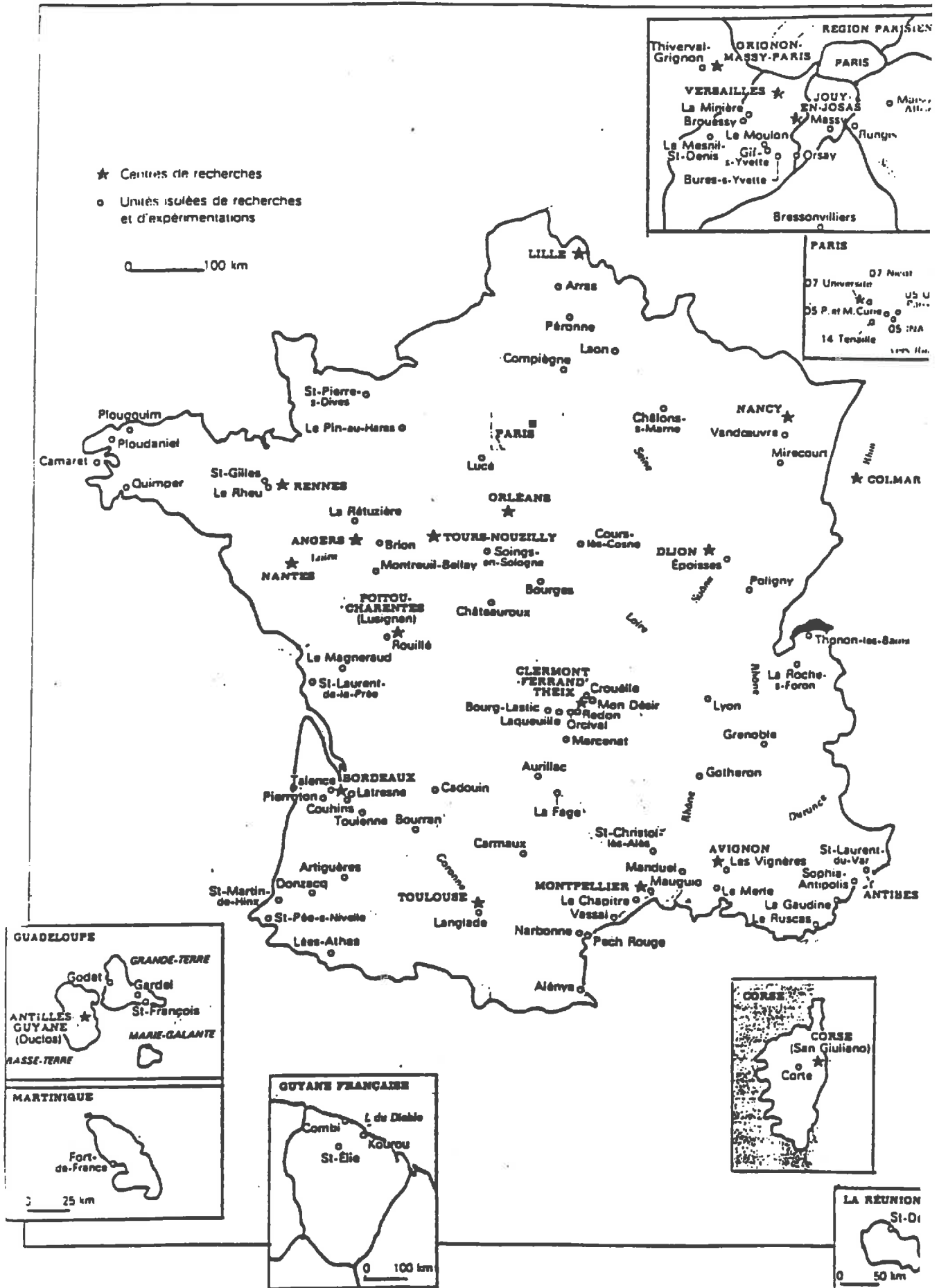
Dans ce contexte, le travail qui m'a été confié, est une mise au point méthodologique lors de l'emploi d'électrodes spécifiques. Il s'agit de :

-mettre au point le dosage du cuivre, pour les types d'échantillons aqueux devant être traités par l'unité;

-réaliser un test comparatif avec différents ajusteurs de force ionique, pour la mesure de l'ion nitrate.

Il m'a également été confié, d'une part, le dosage du calcium à l'électrode spécifique et à l'absorption atomique, lors de l'extraction à différentes pressions d'une solution d'un milieu poreux (gypse) initialement saturé, et d'autre part la détermination de la densité solide de sol au pycnomètre à eau.

Figure 1. *Implantations de l'INRA*



CHAPITRE I

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

L'I.N.R.A. fondé en 1946, est devenu depuis 1984 un établissement public national à caractère scientifique et technique (E.P.S.T.). placé sous la double tutelle du:

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

L'I.N.R.A. a reçu pour mission (décret du 14/12/84) de:

- 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:

L'I.N.R.A. est le corps le plus décentralisé de toute la recherche française: 70 % du personnel travaille en dehors de Paris et de la région de l'Ile de France. Il a des relations avec près de 70 pays. De ce fait, chaque année, quelques 2000 missions sont effectuées par des chercheurs de l'I.N.R.A. dans des pays étrangers, et de nombreux stagiaires et étudiants étrangers acquièrent de l'expérience dans ses laboratoires. L'institut dispose d'un budget d'environ 2.5 millions de francs dont 87 % proviennent de l'état et 13 % de ses propres ressources; le personnel permanent se compose de 8300 agents. De ce fait, il se trouve être le troisième organisme français de recherche, après le C.N.R.S. et le C.E.A. (I.N.R.A., 1986).

L'I.N.R.A. regroupe 300 sites d'activités et 11000 hectares exploités pour le travail expérimental (Figure 1); il est organisé en départements, il en comprend 28 qui sont sous la responsabilité d'un chef de département assisté du conseil scientifique et du conseil de gestion. Ces départements sont regroupés en secteur (6) sous l'autorité d'un directeur scientifique. Les centres de recherche, au nombre de 22 sur le territoire national, sont placés sous la direction d'un président de centre assisté du conseil scientifique et du conseil de gestion (I.N.R.A., 1987).

I-) CENTRE DE RECHERCHE D'AVIGNON

Le centre I.N.R.A. Avignon est l'un des plus importants. Il comprend les domaines St Paul et St Maurice à Montfavet, et un domaine en Avignon. Ses stations visent à améliorer les facteurs de production maraîchère et fruitière,

ainsi que la gestion des forêts méditerranéennes.

I1-) Le domaine Saint-Maurice.

-Amélioration des plantes maraîchères : Création de nouvelles variétés de légumes adaptés aux conditions de production.

-Pathologie végétale : Lutte biologique, chimique et culturale contre les champignons, les bactéries et les virus de culture.

I2-) Le domaine Saint-Paul

Le domaine comprend deux secteurs: les productions végétales et le milieu physique.

Les différentes unités présentes sont :

-Agronomie : Effets des techniques culturales sur les rendements.

-Bioclimatologie et S.T.E.F.C.E.* : Influence du climat sur la production agricole et sur l'environnement.

*Service Technique d'Etude des Facteurs Climatiques de l'Environnement; il assure la bonne marche des 120 stations climatiques de tout l'I.N.R.A., gère la banque de toutes ses données (journalières) et donne son appui technique à toute unité de l'I.N.R.A. ayant besoin de mesures climatiques particulières.

-Recherches fruitières et méditerranéennes : création et sélection de variétés et de porte-greffes adaptés au Midi Méditerranéen.

-Unité Régionale du Service de Recherches Intégrées sur la Production Végétale (U.R.S.R.I.V.) : Innovations techniques en production de légumes et possibilité de leur introduction dans les divers types d'exploitation.

-Unité Développement : Valorisation, par l'élevage, des ressources sylvo-pastorales, des moyennes montagnes sèches de Provence.

-Biométrie et centre de traitement régional (unité informatique) : recherche et soutien scientifique des chercheurs du centre en statistiques. Mise au point et amélioration des programmes.

-Laboratoire d'automatique et de micro-informatique : Application de la micro informatique, de l'électronique et de l'automatique aux besoins de la recherche agronomique.

-Unité régionale de documentation : Gestion de la documentation scientifique par l'informatique. Assistance et

conseil aux chercheurs du centre.

-Phytopharmacie : Propriété des produits chimiques utilisés en agriculture. Conséquences de leur utilisation sur l'environnement. Etude des pollutions atmosphériques.

-Technologie des produits végétaux et des fruits tropicaux : Qualité des fruits et légumes à l'état frais ou après conditionnement. Techniques de conservation et d'utilisations industrielles.

-Zoologie et apiculture : Lutte intégrée (biologique, chimique et par des techniques culturales) des insectes ravageurs des cultures, à partir de la connaissance précise de leur cycle de développement, amélioration génétique de l'abeille.

-Science du sol : Physique et mécanique des sols appliquées aux choix des techniques culturales et des systèmes de culture, à la conservation des sols et à la gestion de l'eau et des engrais (développé dans le paragraphe suivant).

II-) L'UNITE DE SCIENCE DU SOL

II₁-) Objectif général

La compréhension des processus et des phénomènes physiques qui ont lieu dans le sol ou dont le sol est l'objet.

II₂-) Axes de recherche

-Etude du transfert de masse et d'énergie sur sol nu et sous couvert végétal;

-Variation de l'organisation du milieu poreux à différentes échelles de l'espace et de temps sous l'effet de facteurs physiques;

-Interactions physiques entre le sol et les organismes vivants souterrains;

-Télédétection

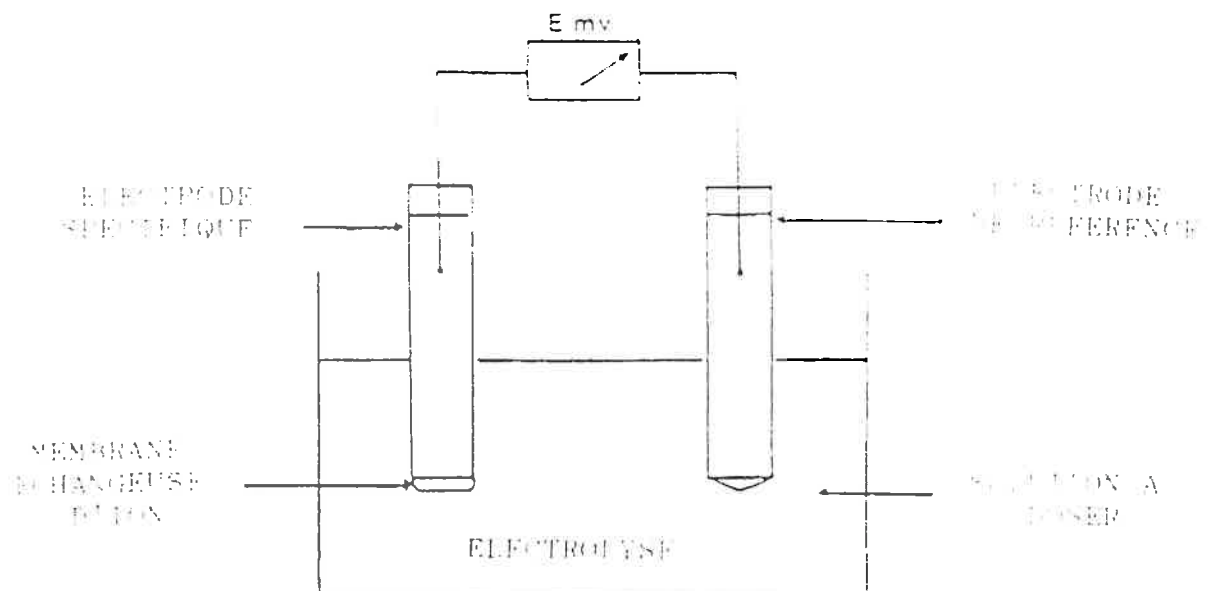
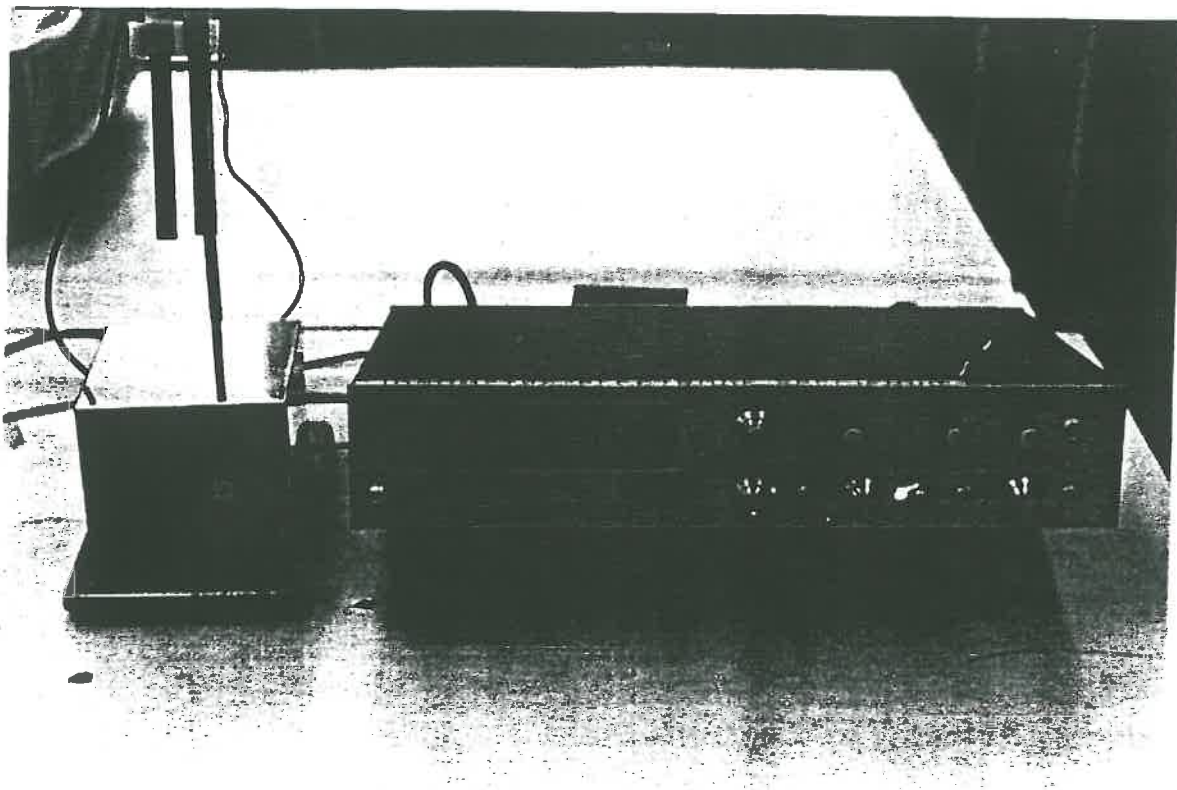


Figure 2. Dispositif de la ionométrie.



CHAPITRE II

THEORIE DE LA IONOMETRIE ELECTRODE SPECIFIQUE

Les éléments déterminés par cette méthode sont l'ion cuivre, l'ion calcium, et l'ion nitrate.

Dans le cas de l'ion cuivre il s'est agit d'une mise au point méthodologique, alors que pour les autres éléments, on a utilisé une technique déjà opérationnelle. En conséquence, nous présenterons dans le détail seulement l'électrode de cuivre.

PRINCIPE GENERAL DE LA IONOMETRIE

I-) PRINCIPE DE LA METHODE

La détermination du pH et des potentiels électrochimiques s'effectue en mesurant la force électrochimique qui apparait entre deux électrodes plongées dans une solution aqueuse étudiée. L'une est l'électrode de référence, l'autre l'électrode de comparaison ou électrode spécifique de l'ion mesuré (figure 2).

Cette méthode de mesure est basée sur la loi de NERNST, dont l'équation générale est la suivante:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{|Ox|}{|Rx|} \quad (1)$$

Ox et Rx sont les activités de l'oxydant et du réducteur, et E₀ le potentiel normal d'oxydoréduction.

II-) THEORIE DE LA IONOMETRIE

Le potentiel électrochimique du à l'électrode spécifique de l'ion et de l'électrode de référence en contact avec la solution échantillon, est la somme E de potentiels individuels qui sont :

-Le potentiel constant, incluant le potentiel interne des deux électrodes et le potentiel asymétrique de la membrane, E₁ ;

-Le potentiel à travers la membrane, E_m ;

-Le potentiel à travers le liquide de jonction, E_j.

$$E = E_i + E_m + E_j \quad (2)$$

L'équation de NERNST relate le potentiel à travers la membrane de l'activité de l'ion auquel elle est perméable.

$$E_m = \pm 2.3 \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{A_s}{A_i} \quad (3)$$

avec A_i l'activité de la solution interne à l'électrode spécifique et A_s l'activité de la solution échantillon.

En faisant hypothèse que A_i est constant, on peut combiner cette contribution du potentiel de l'électrode à membrane à E_i , et aussi longtemps que E_j reste constant, la variation du potentiel dans l'ensemble dépendra seulement du changement de l'activité ionique de la solution.

$$E = E_o \pm 2.3 \frac{RT}{nF} \text{ Log } A_s \quad (4)$$

III-) ACTIVITE IONIQUE D'UNE SOLUTION

III1-) Définition

L'activité ionique est la possibilité pour une solution saline que le sel dissous se trouve dissocié. Ce phénomène traduit que les ions en solution ne sont pas totalement indépendants. Il existe entre eux des interactions qui sont d'autant plus importantes que les ions sont plus proches, donc que la concentration de la solution est plus élevée. Dans une solution concentrée, tout se passe comme si la concentration efficace était différente de la concentration réelle, d'où l'introduction du coefficient d'activité ionique f_a .

L'activité ionique A_s d'un ion est proportionnelle à sa concentration C_a , ils sont liés par la relation :

$$A_s = C_a f_a \quad (5)$$

où le coefficient d'activité ionique f_a (sans dimension) tend vers 1 quand la concentration tend vers 0. Donc aux faibles concentrations, on confond activité ionique A_s et concentration de l'ion C_a .

III2-) La force ionique d'une solution

La force ionique d'une solution caractérise la quantité totale d'ions, de concentration C_a et de charge ionique Z_a , présente dans la solution. Elle s'exprime par la relation :

$$I = 0.5 \sum Ca Z_a^2 \quad (6)$$

Le coefficient d'activité ionique s'exprime :

$$f_a = \frac{\alpha Z_a^2 \sqrt{I}}{1 + (\beta R_a^2 \sqrt{I})} \quad (7)$$

où α et β sont des constantes variant avec la température, et R_a le rayon apparent de l'atome.

Pour une température de 20°C les paramètres α et β ont respectivement pour valeur 0.5 et 0.33.

IV-) SENSIBILITE DE LA METHODE

L'électrode spécifique permet de détecter de très faibles niveaux, car nous avons une relation semi-logarithmique entre la différence de potentiel et la concentration de la solution. Cependant on ne peut détecter de faibles variations de concentrations quand celles-ci sont élevées. Cela est mis en évidence en dérivant l'équation de NERNST :

$$\frac{dE}{dC} = \pm 2.3 \frac{RT}{nF} \frac{1}{C} \quad (8)$$

V-) INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES SUR LA MESURE

V1-) Influence de la température

Dans la relation (3), on note que le coefficient de NERNST, ou pente de la droite d'étalonnage, contient le paramètre température. Le fabricant ORION (1986) indique qu'une variation de 1°C occasionne une variation de 2 % de la pente.

Le potentiel absolu de l'électrode de référence change lentement avec la température car ce paramètre modifie l'équilibre de solubilité des sels dont dépend l'électrode. Il est donc recommandé de travailler à température constante ou de tenir compte de la température des solutions.

V2-) Influence de la force ionique

Afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux et à une droite d'étalonnage, il est nécessaire que chaque solution ait la même force ionique. C'est pour cela qu'il faut utiliser un ajusteur de force ionique (I.S.A.) dont la nature est liée à l'ion que l'on veut mesurer. Cependant, sa quantité ne doit pas excéder 50 fois la quantité de l'ion à doser.

V3-) Les interférences chimiques

Les électrodes spécifiques ne sont pas totalement

spécifiques d'un ion pour lequel elles ont été conçues, ce qui est sources d'interférences.

Cela se traduit au niveau de l'équation de NERNST :

$$E = E_0 \pm 2.3 \frac{RT}{nF} \text{Log} (A_s + K_x A_x^{1/n_x}) \quad (9)$$

- A_s : Activité ionique de l'ion à doser;
- A_x : Activité ionique de l'ion X interférent;
- K_x : Coefficient de sélection de l'ion X;
- n_x : Charge de l'ion X.

VI-) AVANTAGES ET INCONVENIENTS

C'est une méthode d'analyse rapide, avec un large domaine d'étude de la mesure et une bonne précision.

Cependant, les mesures varient avec la température que l'on doit maintenir constante. Par ailleurs, l'électrode présente une certaine dérive quand on passe d'une solution de forte concentration à une solution de concentration plus faible. On réalisera donc les mesures en allant des concentrations les plus faibles aux concentrations les plus élevées. Si on ne peut connaître l'ordre de grandeur de la solution, on plonge les électrodes dans une solution de faible concentration quelques instants.

Fig. 4 - Electrode référence double jonc

ORION
Fig. 3 - Electrode cristal solide

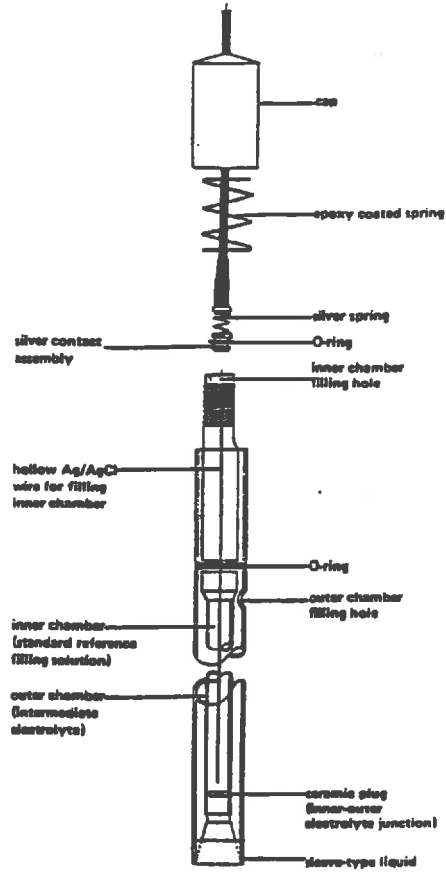
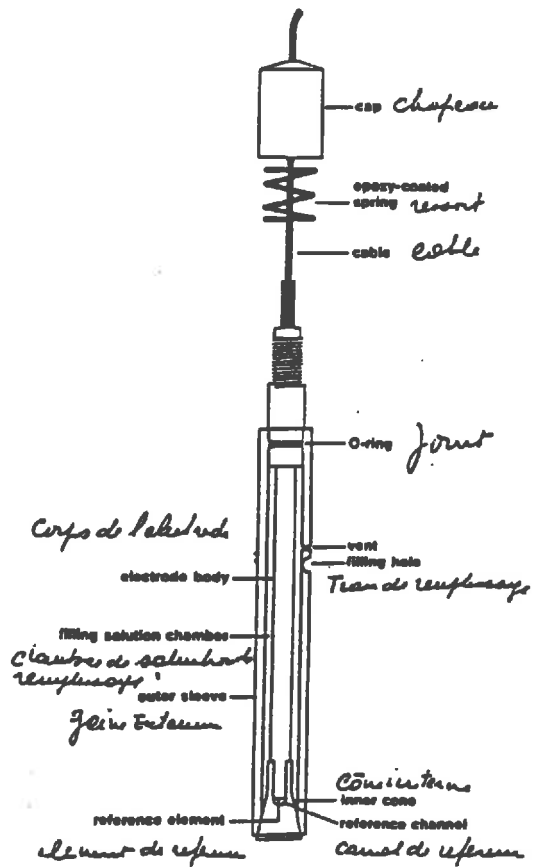
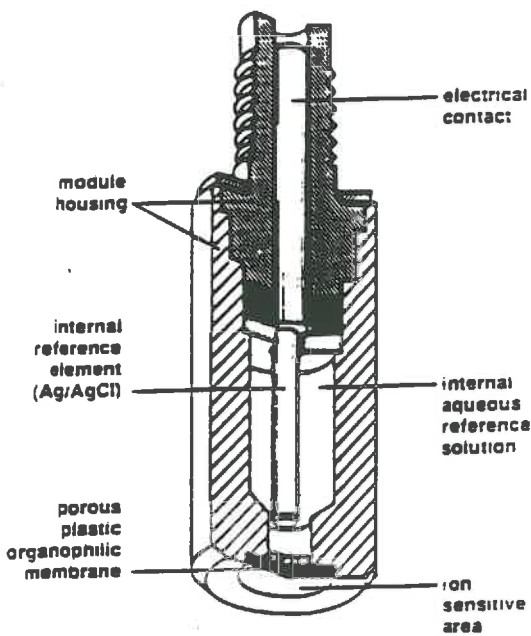


Fig 6 - Electrode référence simple jonc

Fig. 5 - Construction of electrode sensing module



LES ELECTRODES

I-) L'ELECTRODE DE CUIVRE

L'électrode spécifique du cuivre est une électrode à cristal solide (figure 3). A cette électrode spécifique est associée une électrode de référence double jonction (figure 4) comprenant une chambre externe et une chambre interne. La composition des solutions de remplissage n'est pas connue, nous savons seulement que la solution utilisée pour le remplissage de la chambre externe contient 10 % de KNO_3 .

I₁-) Domaine d'étude : 10^{-1} M à 10^{-7} M.

La limite de détection est de 10^{-8} M, et la meilleure zone de travail se situe entre 10^{-2} à 10^{-4} M, c'est la zone où l'électrode répond à la loi de Nernst

I₂-) Interférences.

Le pH doit toujours être inférieur à 6 pour éviter la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Les ions Hg^{++} et Ag^{++} empoisonnent le cristal de l'électrode, ils devront être absents de la solution échantillon. Suivant le niveau relatif des ions chlorure, bromure et ferrique la réponse de l'électrode est affectée.

De plus, le cuivre forme des complexes variés avec des éléments comme l'EDTA, l'acétate, l'ammonium, le citrate, etc...

II-) LES ELECTRODES DE CALCIUM ET DE NITRATE.

Ces électrodes spécifiques comprennent un corps d'électrode et un embout sensible interchangeable (figure 5). Cet embout contient une solution de remplissage gélifiée, une membrane avec un liquide échangeur d'ion et un réservoir de liquide échangeur. La membrane saturée avec l'échangeur d'ion organique, sépare l'échantillon du liquide échangeur contenu dans l'embout, et, est sélective de l'ion étudié. Un potentiel s'établit au niveau de la membrane qui est proportionnel à la teneur en ion X étudié dans la solution, dans la mesure où les concentrations sont inférieures à 10^{-2} N. A l'électrode spécifique est associée une électrode de référence (figure 6), simple jonction pour l'ion calcium, double jonction pour l'ion nitrate (figure 4), à potentiel constant.

CHAPITRE III

PRESENTATION DES RESULTATS

A-) Etude de la solubilité du Sulfate de calcium dans un milieu poreux imprégné d'eau.

Dosage du calcium à l'électrode spécifique.

B-) Mesure de l'ion nitrate à l'électrode spécifique.

Etude des ajusteurs de force ionique.

C-) Mise au point méthodologique à l'électrode spécifique.

Dosage du cuivre.

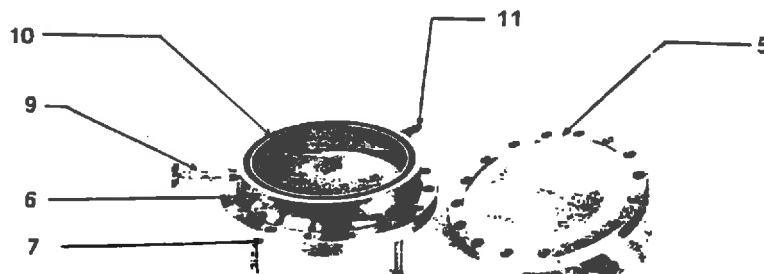
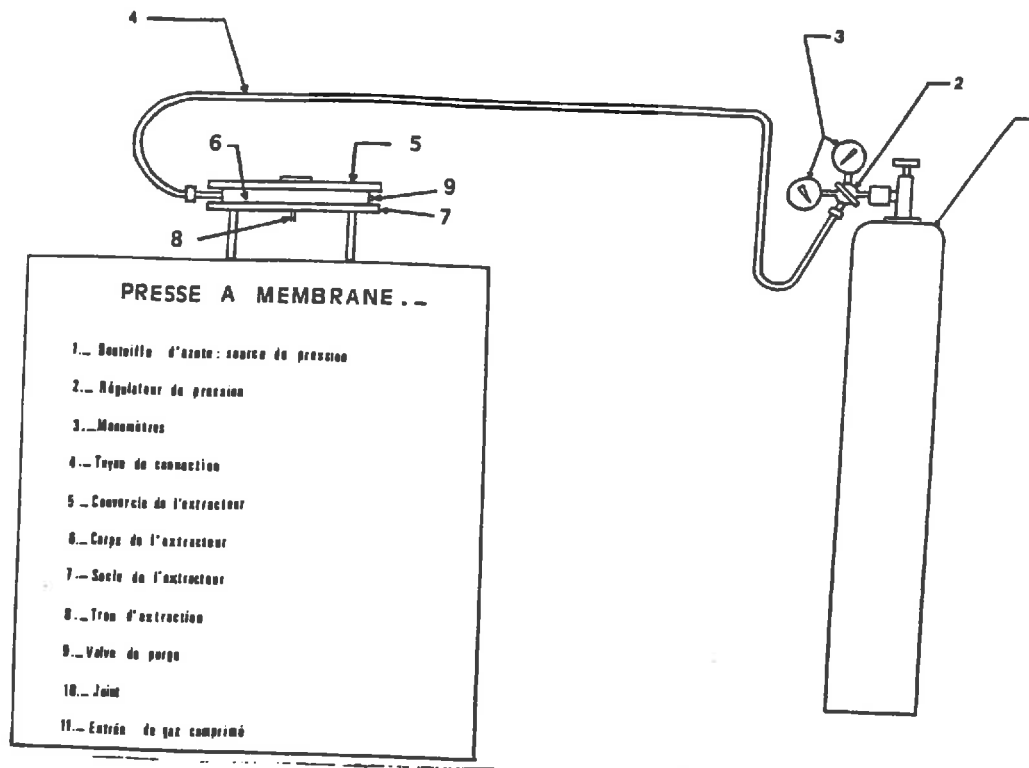
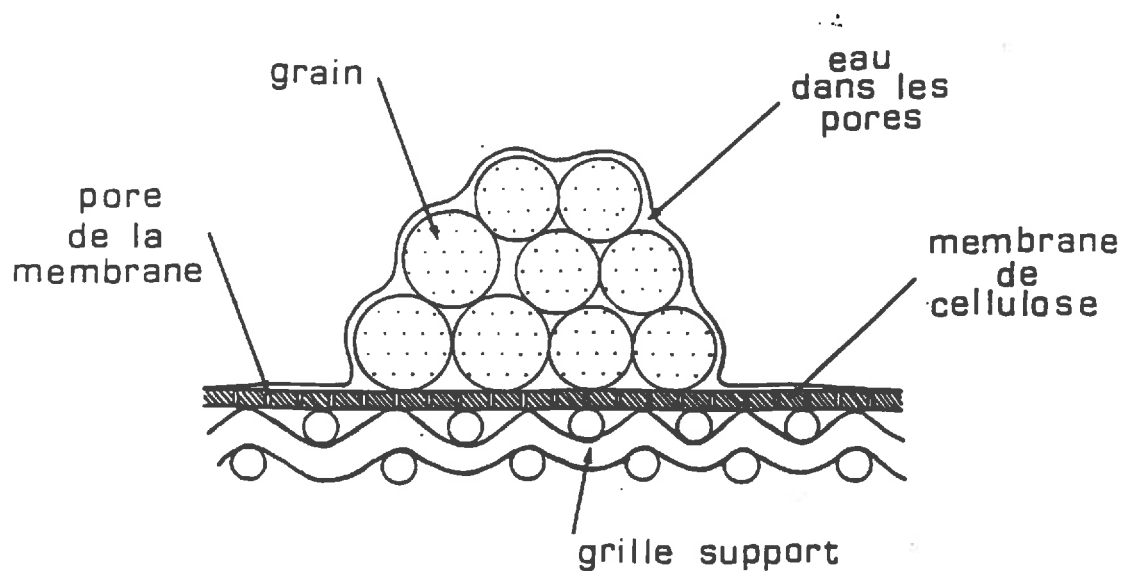


Fig. 8 - Disposition des filets d'eau au travers de l'échantillon et au travers de la membrane (MIZELE, 1984)



A-) Etude de la solubilité du Sulfate de calcium dans un milieu poreux imprégné d'eau.

Il s'agit d'extraire une solution d'un milieu poreux par application d'une pression de gaz, cette dernière variant de 1 à 130 bars.

I-) MODE OPERATOIRE

Une masse de 760 grammes de sulfate de calcium est mise en contact avec de l'eau permutée (4.2 litres) pendant 48 heures afin d'obtenir l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. La pâte fluide ainsi obtenue est mise en place dans une presse à membrane (figure 7). Elle est placée sur une membrane cellulosique d'une épaisseur de 20 μm , présentant des pores de 24 Å. Avant utilisation, la membrane cellulosique a été saturée en eau durant 24 heures.

Le dispositif étant hermétiquement fermé, on soumet la pâte à différentes pressions de gaz. Pour ce faire, on utilise de l'air sous pression, contenu dans des bouteilles de gaz comprimé. La pression appliquée est mesurée à l'aide d'un manomètre.

II-) PRINCIPE DE L'EXTRACTION

L'échantillon est placé directement sur la membrane cellulosique, l'eau qu'il contient est donc en continuité avec l'eau des pores de la membrane. Or, sous la membrane, la pression est celle de l'atmosphère, quand on exerce dans la presse au dessus de l'échantillon, une pression P , l'eau retenue dans l'échantillon avec une succion $-P$ s'écoule à travers les pores de la membrane, et, est recueillie à l'extérieur de la presse (figure 8). Pour une pression donnée, l'écoulement s'effectue jusqu'à équilibre, c'est à dire jusqu'à ce que toute la solution retenue dans les pores du solide à la succion $-P$ soit extraite. On reproduit cela pour différentes pressions. On arrive ainsi à vider des pores de plus en plus fins (figure 9). Le temps d'équilibre pour une pression donnée a été d'environ 18 jours.

On note donc que cette méthode d'extraction a l'inconvénient d'avoir des temps d'extraction longs. Par ailleurs aux faibles pressions les volumes recueillis sont importants. VALLES (1987) signale des modifications du milieu pour des pressions inférieures à 5 bars, au-delà de cette pression le milieu est stable.

III-) MESURES EFFECTUEES

Les pressions réalisées sont : 1, 5, 16, 20, 30, 50, 100, 130 bars. Pour chacune d'elle, on a mesuré la masse de

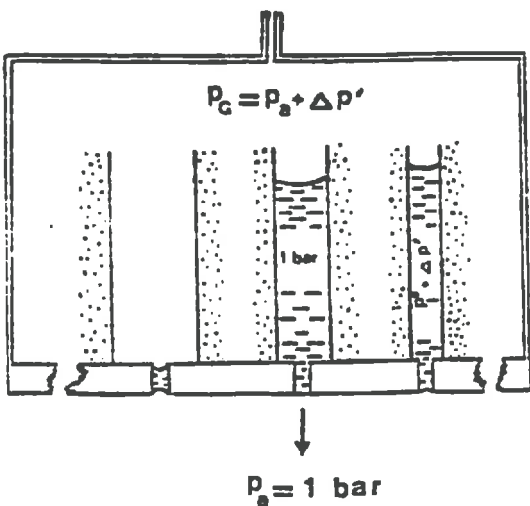
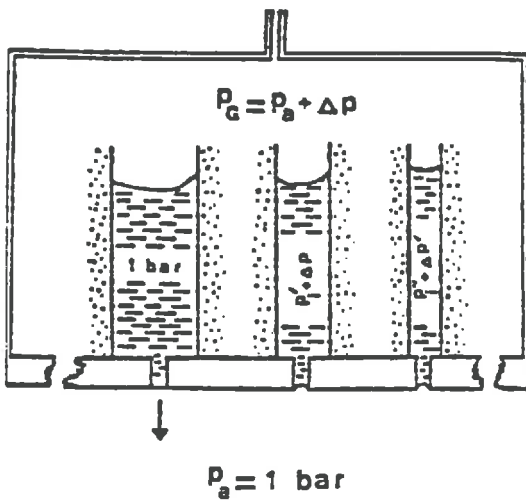
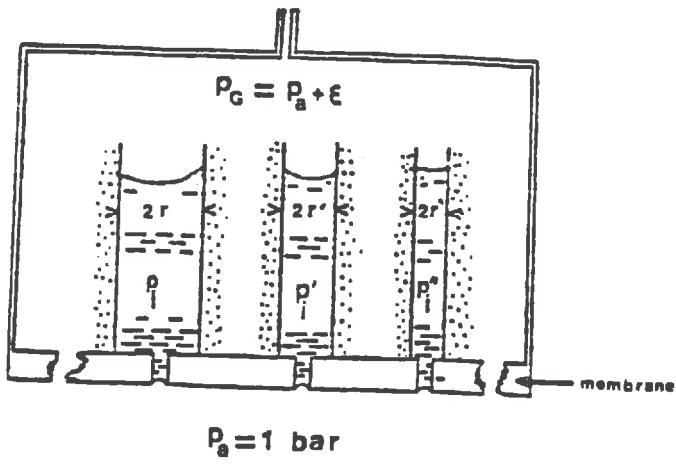


Fig. 9 - Schéma de principe de l'extraction des solutions capillaires au moyen de la presse à membrane (MIZELE, 1984)

solution recueillie, la concentration en calcium à l'électrode spécifique et en absorption atomique (annexe II). Par la suite, il sera également déterminé la concentration en ion sulfate en chromatographie ionique et le pourcentage d'oxygène 18 (isotope stable de l'oxygène) et du deutérium (isotope stable de l'hydrogène) au spectromètre de masse.

En fin d'expérimentation, on dispose d'une masse solide humide, sur laquelle on a mesuré l'humidité.

Pour la mesure du calcium nous avons utilisé la méthode à l'électrode spécifique, en prenant comme ajusteur de force ionique une solution de KCl 4 M, et l'absorption atomique, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, l'absorption atomique étant prise comme méthode de référence. En effet, l'ion sulfate est signalé comme ion interférent pour le dosage du calcium à l'électrode spécifique. Les mesures se déroulant dans une solution contenant exclusivement de CaSO_4 , on a souhaité s'assurer de la validité de cette méthode dans ce cas particulier, sa validité ayant été montrée pour les solutions de sol (OLEGGINI, 1990).

IV-) PRESENTATION DES RESULTATS

Comparaison des deux méthodes de mesure du calcium.

Pour comparer les résultats obtenus avec ces deux méthodes on a effectué une étude statistique. Pour ce faire, on a établi la relation entre les concentrations en Ca (mg/l) obtenues par mesure à l'électrode spécifique I_{Ca} en fonction de celles déterminées en absorption atomique A_{Ca} et on en a calculé son expression numérique.

La relation est de la forme : $Y = aX + b$ (annexe I)
avec $Y = I_{\text{Ca}}$ et $X = A_{\text{Ca}}$

L'expression numérique est :

$$I_{\text{Ca}} = 0.95 \pm 0.04 A_{\text{Ca}} + 26 \pm 15$$

avec T_{student} calculé pour la pente de 26 et pour l'ordonnée à l'origine de 1.73.

La variance expliquée est de 99.2 %.

Le nombre d'échantillon est de 13, pour 12 degrés de liberté on trouve un T de Student théorique de 3.05. Le T de Student calculé pour l'ordonnée à l'origine est inférieur au T de Student théorique, en conséquence l'ordonnée à l'origine n'est pas significative et la relation prend la forme $Y = aX$ (annexe I). Son expression numérique est :

$$I_{\text{Ca}} = 1.005 A_{\text{Ca}}$$

Par ailleurs, la pente n'est pas différente de 1. Donc les deux méthodes de mesure sont équivalentes. En conséquence, l'ion SO_4^{--} n'interfère pas lors de la mesure du calcium à l'électrode spécifique, lorsqu'il est présent à des concentrations égales ou inférieures à 150 mg/l.

Figure 10 - Influence de la pression sur le volume de solution extraite H₂O exprimée en g.

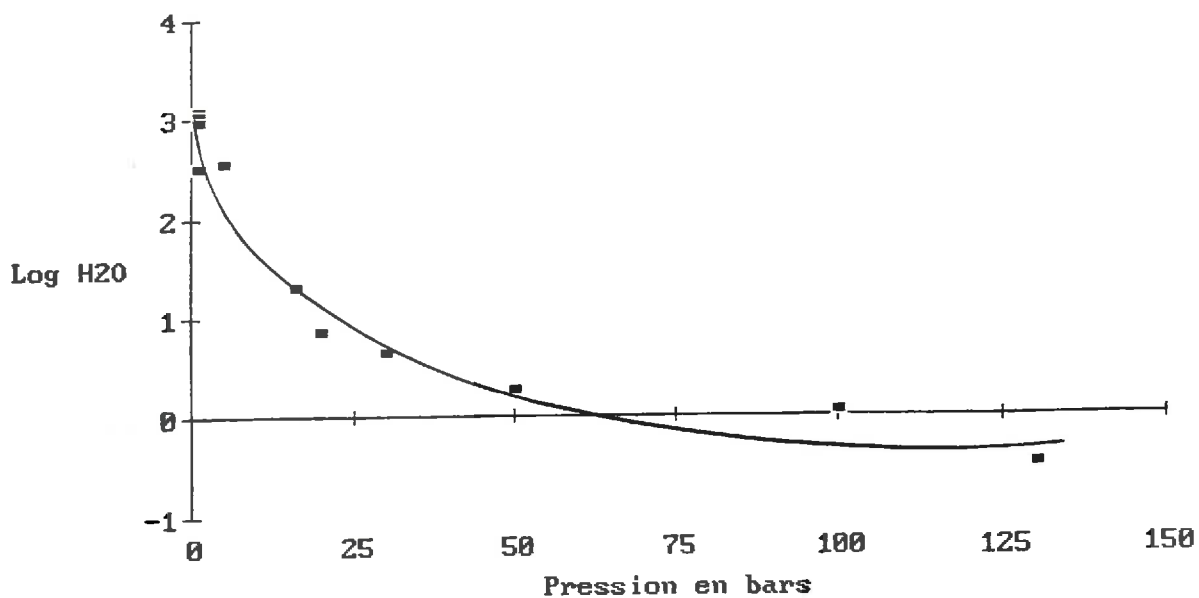
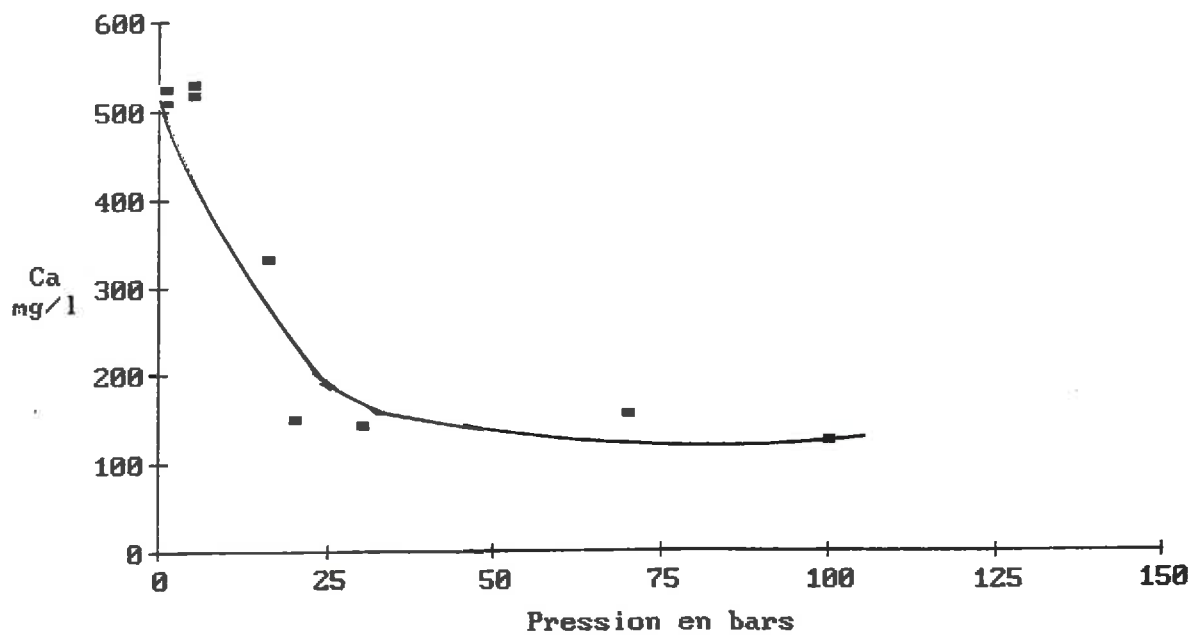


Figure 11 - Influence de la pression sur la concentration en Ca de la solution extraite.



V-) ANALYSE DES RESULTATS, CONCLUSION.

L'ensemble des résultats est donné au tableau 1.

On note que la quantité de solution recueillie diminue lorsque la pression augmente (figure 10). En fait, on vide des pores de plus en plus petits et les volumes de solution retenus sont de plus en plus faibles. En fin d'expérimentation il reste encore dans le milieu poreux 98 g d'eau, soit 14.85 % d'humidité.

La concentration en Ca de la solution initiale, 0.0151 mole/l, est peu différente de la valeur de saturation proposée dans la littérature soit 0.01524 mole/l (CLUBERSON, 1978; cité par VALLES, 1987).

La quantité présente de Ca dans la solution extraite, diminue quand la pression augmente (figure 11). Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par VALLES (1987) qui trouve que la concentration en calcium augmente avec la pression appliquée et a une valeur à saturation de 0.0139 et 0.0143 mole/l, inférieure à celle de la littérature.

On observe dès le premier extrait à 1 bar une chute de concentration par rapport à la solution initiale. Cette concentration reste ensuite constante jusqu'à 5 bars puis diminue fortement. Il semblerait donc, que l'accroissement de la pression d'extraction est un effet non négligeable sur la solubilité du sulfate de calcium dans l'eau pure.

Le résultat pour l'échantillon à la pression de 70 bars se détache des autres, cela est dû à une fuite de gaz au niveau des joints. Celle-ci a été réparée pour les pressions plus élevées.

L'interprétation de l'ensemble ne peut-être faite compte tenu que nous ne disposons pas de l'ensemble des résultats.

Echantillons	concentration en calcium en mg/l	
	mesurée en E.S	mesurée en A.A
1	615	588
2	506	508
3	518	518
4	506	534
5	531	514
6	497	532
7	535	516
8	320	338
9	170	124
10	150	126
11	300	266
12	150	158
13	130	116

Tableau 1- Concentration en calcium des solutions extraites. Résultats obtenus à l'électrode spécifique (E.S) et en absorption atomique (A.A).

B-) Mesure de l'ion nitrate à l'électrode spécifique. Etude des ajusteurs de force ionique.

I-) PROBLEME D'INTERFERENCE

Comme la plupart des électrodes spécifiques, celle de l'ion nitrate n'est pas totalement spécifique de celui-ci, ce qui engendre des interférences lors de sa mesure. Les ions interférents sont les ions Cl^- , CO_3^- , CO_3H^- , NO_2 et des ions organiques. Leur présence dans la solution à analyser conduit à surestimer la quantité de nitrate. Les ions interférents prédominants dans les solutions du sol analysées sont principalement les carbonates, les bicarbonates et les chlorures. Afin d'obtenir des résultats corrects, les mesures doivent être faites en tenant compte de la présence de ces éléments perturbateurs. Pour ce faire, il faut utiliser d'une part un ajusteur de force ionique et d'autre part une solution pouvant masquer les interférences.

L'étude que nous avons effectuée, a donc consisté à comparer la performance de différentes solutions pouvant jouer le rôle d'ajusteur de force ionique et de correcteur d'interférences.

II-) MODE OPERATOIRE

II₁-) Réactifs

- solution de nitrate de sodium 0.1 M
- solution de sulfate d'ammonium 2 M (A)
- solution "Nitrate Interference supressor" (B) :
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Ag_2SO_4 , $\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$ et H_3BO_3

Ces trois solutions sont commercialisées par Orion.

- solution mise au point par le laboratoire (C). Cette solution se compose pour 1 litre :
 H_2SO_4 de normalité 10^{-3} N;
 CuSO_4 , 4.994g;
 Ag_2SO_4 , 3.118g
 AlSO_4 , K_2SO_4 , 24 H_2O , 9.4878g

II₂-) Préparation de la gamme étalon

Les solutions étalons sont préparées à partir d'une solution mère de NaNO_3 0.1 M comme suit :

10 ml de 10^{-1} M,	compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-2} M
10 ml de 10^{-2} M,	compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-3} M
10 ml de 10^{-3} M,	compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-4} M
5 ml de 10^{-3} M,	compléter à 100 ml par H_2O permutée =	$5 \cdot 10^{-5}$ M
10 ml de 10^{-4} M,	compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-5} M

II₃-) Préparation des solutions.

Extraction des nitrates de la solution du sol. Le nombre d'échantillons de sol qui a servi de base à cette étude a été de 21. Nous avons extrait à l'eau les sels solubles. Pour ce faire, on additionne à 150 grammes de sol 400 cm³ d'eau permutée. Le mélange est ensuite agité mécaniquement pendant 1 heure, puis filtré.

Préparation des solutions pour la mesure. Nous avons prélevé 3 fois 20 ml des solutions étalons et des solutions échantillons afin de tester les trois ajusteurs de force ionique (ISA). En ce qui concerne les solutions ISA (A) et (B) le volume ajouté aux 20 ml de solution étalon et échantillon est de 400 µl. Dans le cas de la solution (C) ce volume est 2 ml.

III-) PRESENTATION DES RESULTATS

Afin de comparer les résultats obtenus lors de l'utilisation des 3 ajusteurs de force ionique A, B et C, on établit les relations suivantes :

a-) résultats obtenus par emploi du ISA A en fonction de ceux obtenus avec ISA C;

b-) résultats obtenus par emploi du ISA B en fonction de ceux obtenus avec ISA C;

Compte tenu de l'étude antérieure (MASTORINO, 1989), les résultats obtenus lors de l'utilisation du ISA C, seront pris comme référence

Ces relations sont de la forme :

$$Y = aX + b \quad (\text{annexe I})$$

Les paramètres d'ajustement ont pour valeur numérique :

a-) Pente $a = 1.02 \pm 0.05$ et un Tstudent calculé = 21
Ordonnée à l'origine $b = 3.5 \pm 2.5$ et un Tstudent calculé = 1.5. La variance expliquée est de 96.0 %

b-) Pente $a = 1.00 \pm 0.04$ et un Tstudent calculé = 22
Ordonnée à l'origine $b = 0.6 \pm 2$ et un Tstudent calculé = 0.3. La variance expliquée est de 96.4 %

Pour $N - 1 = 20$ degrés de liberté et une probabilité de 0.995 le T de Student théorique (donné dans les tables) est de 2.85. En conséquence, pour les deux relations seule la pente est statistiquement significative, puisque le Tstudent calculé de l'ordonnée à l'origine est inférieur au Tstudent théorique. Par ailleurs, dans les deux cas la pente n'est pas différente de 1 (pente de la 1^{re} bissectrice). On peut donc exprimer les deux relations par une équation de la forme :

Figure 12 - Nitrate, Electrode Spécifique
 comparaison de deux ajusteurs de force ionique

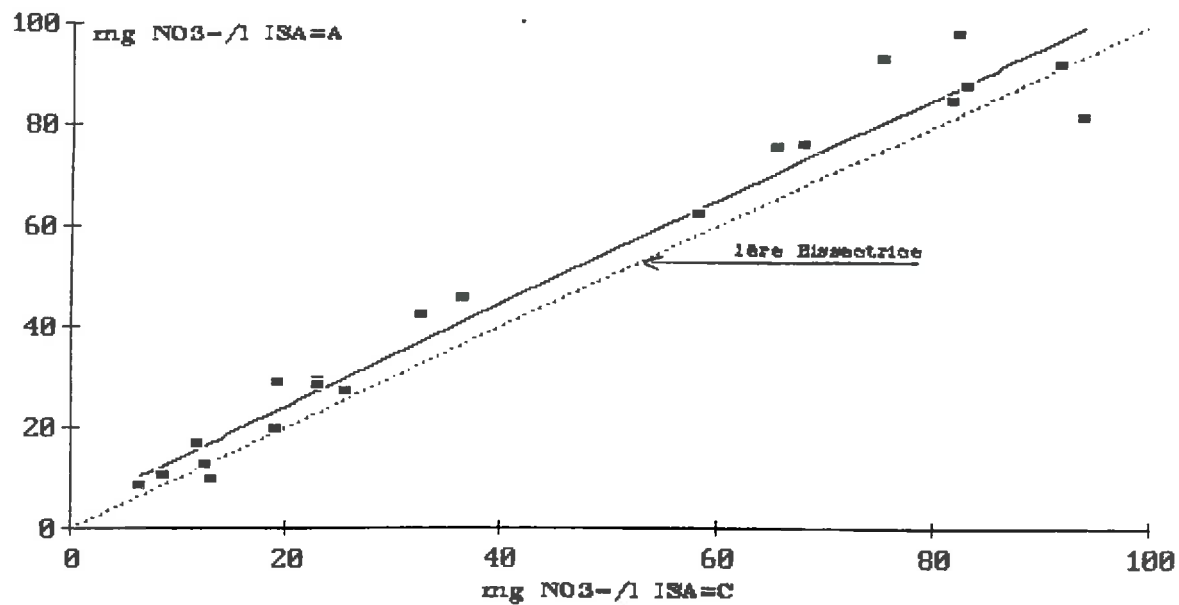
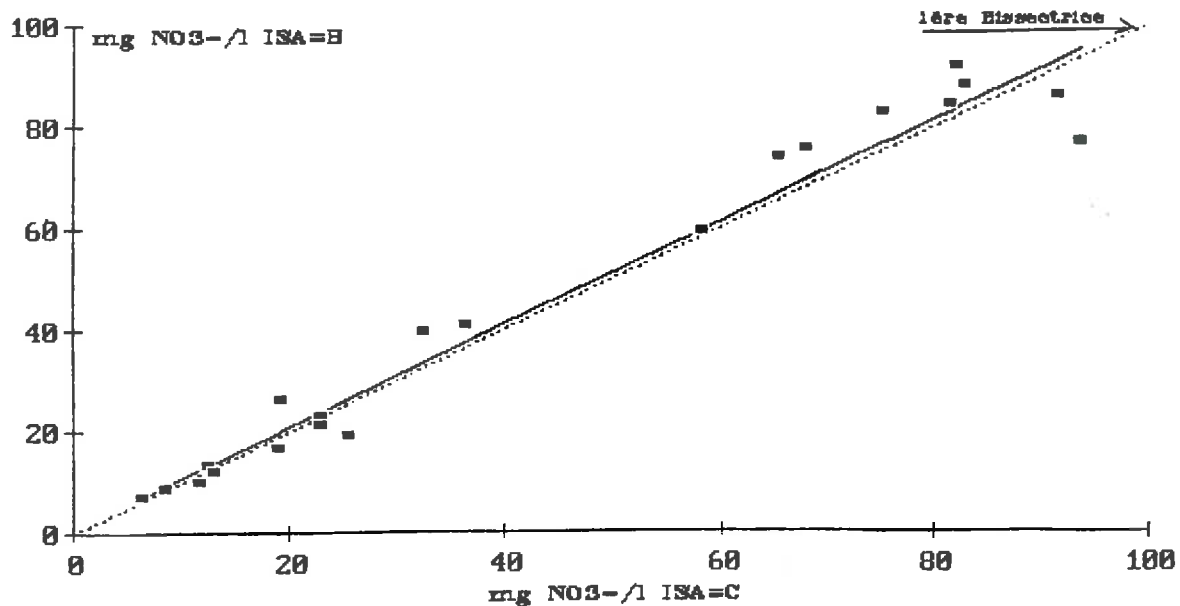


Figure 13 - Nitrate, Electrode Spécifique
 comparaison de deux ajusteurs de force ionique



$$Y = aX \quad (\text{annexe I})$$

La valeur numérique de la pente est pour chacune d'elle:

- a-) Pente a = 1.07
- b-) Pente a = 1.02

IV-) CONCLUSION.

L'analyse des résultats montre que les solutions ISA A et B ont un effet tampon équivalent à la solution ISA C. On pourra donc, les utiliser indifféremment. Cependant, les représentations graphiques (figure 12 et 13), font apparaître que la relation a-) est plus performante. La droite de régression calculée se confond avec la première bissectrice ce qui n'est pas le cas pour la relation b-). Aussi, compte tenu de la nature des sols étudiés (principalement de sols calcaires, présence de chlorure le long du littoral), nous privilégierons l'utilisation des solutions ISA B et C.

C-) Mise au point méthodologique
Dosage du cuivre à l'électrode spécifique.

I-) MODE OPERATOIRE

I₁-) Réactifs

- Solution de nitrate de cuivre 0.1 M;
- Solution de nitrate de sodium 5 M, ajusteur de force ionique;
- Solution d'acide nitrique 1 N.

I₂-) Préparation des solutions étalons.

Les solutions étalons sont préparées à partir de la solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M, comme suit :

10 ml de 10^{-1} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-2} M
10 ml de 10^{-2} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-3} M
10 ml de 10^{-3} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-4} M
5 ml de 10^{-3} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	$5 \cdot 10^{-5}$ M
10 ml de 10^{-4} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-5} M
5 ml de 10^{-4} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	$5 \cdot 10^{-6}$ M
10 ml de 10^{-5} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-6} M
5 ml de 10^{-5} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	$5 \cdot 10^{-7}$ M
10 ml de 10^{-6} M, compléter à 100 ml par H_2O permutée =	10^{-7} M

I₃-) Préparation des échantillons

a) Préparation de solutions pour l'étude de la reproductibilité de la mesure.

Pour étudier la reproductibilité nous avons préparé les solutions suivantes :

- 250 ml d'une solution 10^{-4} M, soit 25 ml de 10^{-3} M que l'on complète à 250 ml par de l'eau permutée;
- 10 fois 50 ml d'une solution 10^{-4} M, soit 5 ml de 10^{-3} M que l'on complète à 50 ml par de l'eau permutée.

b-) Préparation de la solution du sol.

Les solutions de sol sont obtenues en opérant comme au paragraphe B-) II₃-). Douze échantillons de sol d'origine variée ont servi de base à cette étude.

La quantité de cuivre contenue dans la solution du sol est généralement très faible ou inexistante. Pour que les concentrations en cuivre se situent dans le domaine de mesure de l'électrode spécifique, nous avons ajouté à chaque extraction de sol des quantités connues de l'ion Cu^{++} . Les valeurs sont données au tableau 2

N° sol	mg Cu ⁺⁺ /l
1	158.8
2	63.5
3	47.6
4	31.8
5	15.9
6	6.4
7	4.8
8	3.2
9	1.6
10	0.6
11	0.5
12	0.3

Tableau 2 - Concentration de cuivre ajoutée à la solution du sol.

Remarque : Dans tous les cas la mesure du potentiel sera faite sur un volume de solution échantillon et étalon de 20 ml. Lorsqu'on utilisera un ajusteur de force ionique le volume apporté sera de 400 µl.

II-) PRESENTATION DES RESULTATS.

II1-) Test de l'électrode.

Il s'est agit de vérifier que la pente de l'électrode est correcte c'est à dire voisine de 29 ± 2 mV.

Pour ce faire, nous disposons de 2 solutions étalons de concentration 10^{-2} et 10^{-3} M. On mesure en présence d'ajuteur de force ionique le potentiel pour chaque concentration. La différence de potentiel entre ces 2 mesures, nous donne alors la valeur de la pente de l'électrode qui est dans notre cas de 29.5 mV.

Malgré la bonne adéquation du résultat au niveau de la pente, on constate une instabilité de la mesure non négligeable au-delà de 1 minute; temps de mesure conseillé par le constructeur (ORION, 1991). Ce problème nous a amené à tester le temps de réponse de l'électrode.

II2-) Temps de réponse de l'électrode.

Nous avons mesuré toutes les minutes durant 10 minutes, le potentiel des solutions de concentration 10^{-2} et 10^{-4} M (avec ajusteur de force ionique). La représentation graphique (figure 14) de la relation "potentiel mesuré en mV en fonction du temps (minute)", montre qu'au-delà de 6 minutes la valeur du potentiel varie peu. Or, une durée de mesure de 6 minutes est très longue lorsqu'on se trouve confronté à de nombreux échantillons. Nous avons donc étudié, l'impact du temps de réponse, sur la reproductibilité de la mesure.

Pour ce faire, nous avons mesuré toute les minutes durant 6 minutes le potentiel des solutions de concentration 10^{-2} M et 10^{-4} M (avec ajusteur de force ionique). Chacune de

Solution de concentration en cuivre 10⁻⁴ M

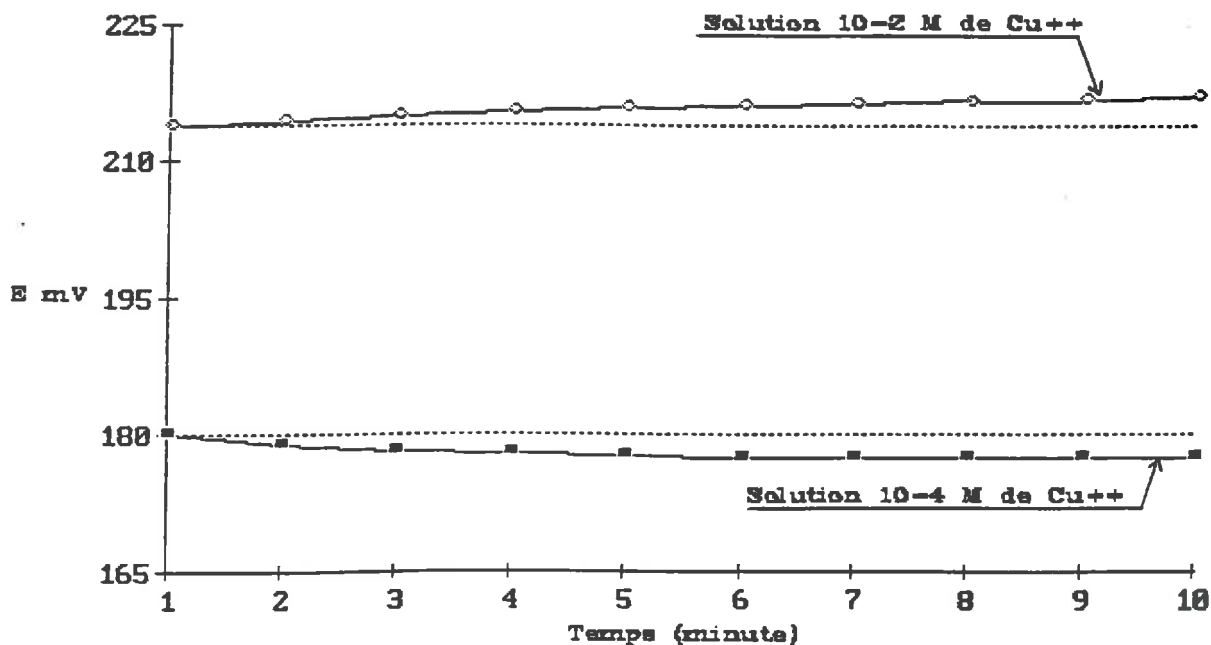
Temps en minutes	Moyenne mV	Ecart-type mV	Coefficient de variation (%)
1	162.0	1.6	0.98
2	161.8	1.5	0.93
3	162.1	1.4	0.86
4	162.4	1.5	0.92
5	162.6	1.5	0.92
6	163.1	1.4	0.86

Solution de concentration en cuivre 10⁻² M

Temps en minutes	Moyenne mV	Ecart type mV	Coefficient de variation (%)
1	221.3	3.5	1.50
2	221.6	2.6	1.17
3	222.2	2.2	0.99
4	222.7	2.0	0.90
5	223.2	2.0	0.90
6	223.5	2.0	0.89

Tableau 3- Evolution de la reproductibilité de la mesure en fonction du temps.

Figure 14- Evolution du potentiel au cours du temps.



ces solutions ont été réalisées en 9 exemplaires.

Nous avons alors calculé, sur l'ensemble des résultats les paramètres de dispersion (annexe I). L'analyse des résultats donnés au tableau 3, montre pour la solution de concentration 10^{-4} M une évolution peu importante du coefficient de variation en fonction du temps de mesure, alors que dans le cas de la solution 10^{-2} M, on observe une diminution de 0.6 % lorsqu'on passe d'un temps de mesure de 1 à 6 minutes.

Par la suite, malgré ce dernier résultat, les mesures de potentiel seront faites au bout d'une minute, car se pose alors le problème de la température de l'échantillon.

Dans l'équation de NERNST, intervient le paramètre température, ORION (1991) signale qu'une variation de 1°C engendre une erreur de 2 %. Lors de notre étude, le laboratoire étant à une température constante de $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, la température de la solution est passée progressivement de 21.5°C à 25°C en 10 minutes. Cette accroissement de la température est lié à l'agitateur magnétique, bien que nous utilisions 2 plaques d'amiante pour isoler la solution.

II3-) Etalonnage.

Comme toute méthode physico-chimique, il faut faire un étalonnage. Le domaine d'étude de l'ion cuivrique se situe entre 10^{-1} et 10^{-7} M. Dans la zone à concentrations faibles entre 10^{-5} et 10^{-7} M, il faudra réaliser un étalonnage plus resserré et utiliser du matériel plastique.

L'étalonnage a été réalisé en présence et en absence d'ajusteur de force ionique. On observe que le domaine où l'électrode répond à la loi de NERNST est compris entre 10^{-2} et 5.10^{-6} M, domaine de linéarité (figure 15). En conséquence, pour chaque étalonnage nous avons procédé à un ajustement linéaire de la relation, Logarithme de la concentration Log C (C en mg/l), en fonction du potentiel E (mV), dont l'équation générale est :

$$\text{Log C} = aE + b \quad (\text{annexe I})$$

L'expression numérique de la relation donnée à la figure 15 est :

a-) en l'absence d'ajusteur de force ionique :

$$\text{Log C} = 0.044 \pm 0.002 E - 6.46 \pm 0.31$$

b-) en présence d'ajusteur de force ionique :

$$\text{Log C} = 0.0348 \pm 0.0007 E - 4.52 \pm 0.13$$

On note que les deux droites ont la pente et l'ordonnée à l'origine différentes, d'où la nécessité de travailler à force ionique constante.

Pour des concentrations inférieures à 5.10^{-6} M la loi de NERNST n'est plus vérifiée, on utilise alors une

Figure 15- Courbe d'étalonnage du cuivre
Electrode Spécifique

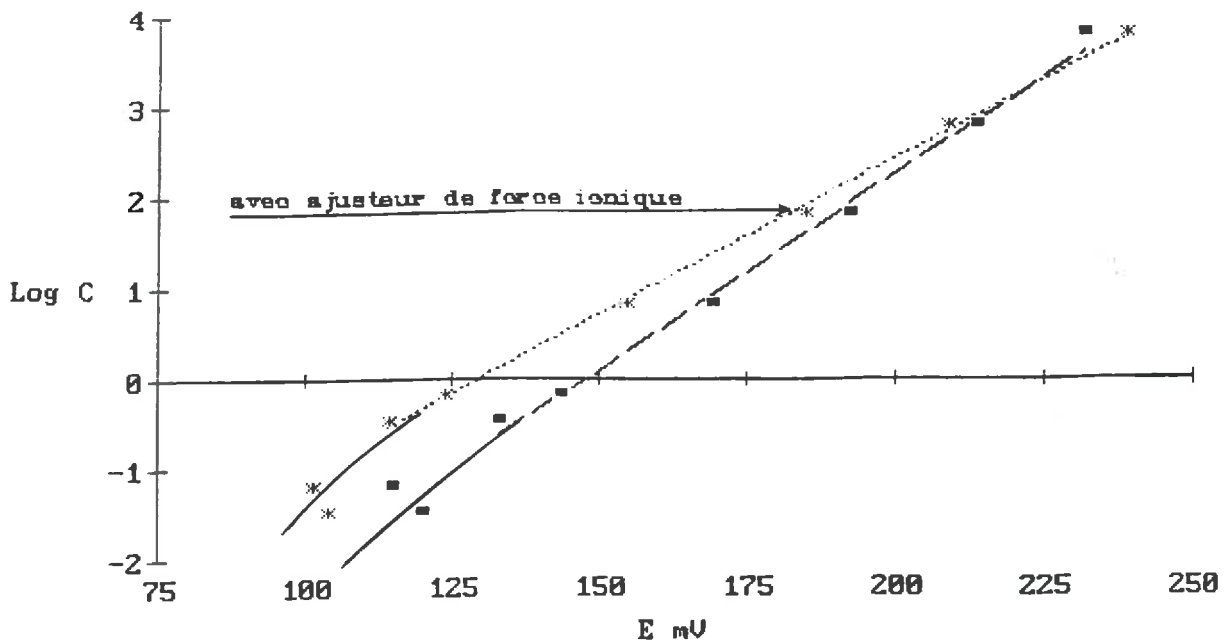
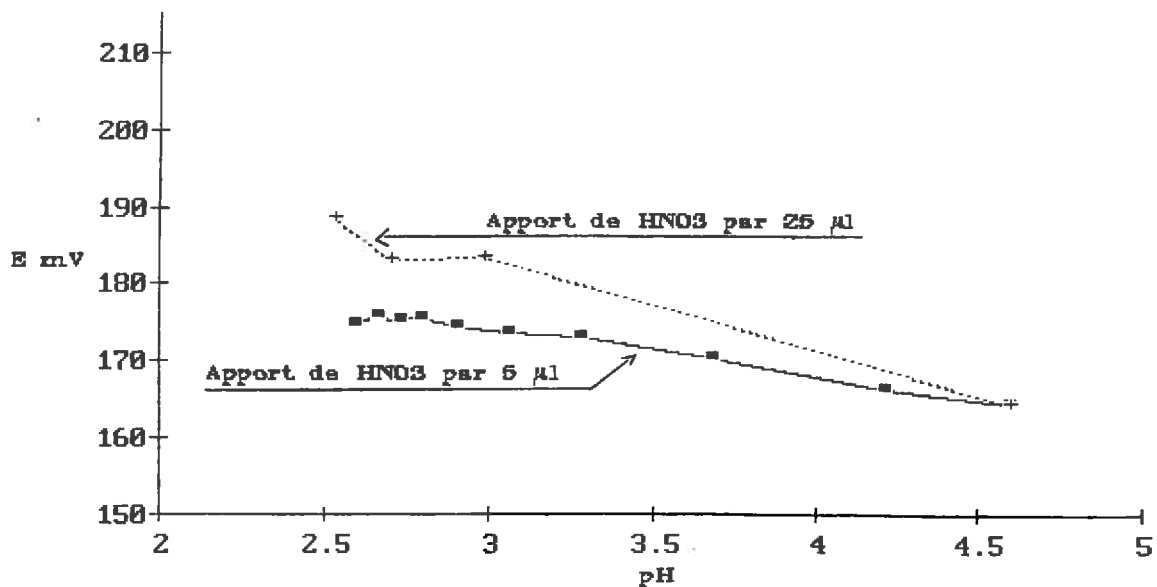


Figure 16- Variation du potentiel en fonction
du pH et de l'incrément effectué d'acide.

Solution 510-5 M Cu⁺⁺



représentation graphique (figure 15).

Pour la suite de l'étude, nous ne travaillerons qu'en présence d'ajusteur de force ionique afin de pouvoir comparer les solutions échantillons à une droite d'étalonnage.

II4-) Reproductibilité de la mesure

Nous avons étudié dans un premier temps la variabilité propre de la mesure. Pour ce faire, nous avons à partir d'une solution 10^{-4} M prélevé 10 fois 20 ml de solution. Les résultats obtenus sont :

-pour la mesure en potentiel :

Moyenne = 150.7 mV

Ecart type = 0.5 mV

Coefficient de variation = 0.35 %

-pour la concentration en cuivre :

Moyenne = 5.96 mg/l

Ecart type = 0.26 mg/l

Coefficient de variation = 4.4 %

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la variabilité en incluant la préparation. Pour ce faire, nous avons préparé une solution 10^{-4} M en 10 exemplaires et nous avons prélevé pour chacun d'eux 20 ml de solution. Les résultats obtenus sont :

-pour la mesure du potentiel :

Moyenne = 153.4 mV

Ecart type = 0.4 mV

Coefficient de variation = 0.26 %

-pour la concentration en cuivre :

Moyenne = 6.83 mg/l

Ecart type = 0.2 mg/l

Coefficient de variation = 3.2 %

II5-) Influence du pH

Pour pouvoir doser tout le cuivre présent dans la solution il faut que la mesure se fasse à des pH inférieurs à 6 afin qu'il n'y ait pas précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Selon le constructeur ORION (1991), la mesure du potentiel reste constante en dessous de ce pH. Les solutions de sol qui ont servi de base à ce travail, ont pour la plupart des valeurs de pH supérieures à 7. Nous avons donc analysé l'influence du pH sur l'estimation de la concentration d'une solution de cuivre.

L'étude de l'évolution du potentiel en fonction du pH a été faite pour des solutions de concentration 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M et $5 \cdot 10^{-5}$ M que l'on acidifie par ajout de HNO_3 N. Les valeurs du pH et du potentiel sont mesurées au bout d'une minute.

La variation du pH a été réalisée par ajout de volume de HNO_3 différent :

a-) l'acide nitrique a été ajouté suivant un incrément de 5 μl ;

Figure 16.5- Variation du potentiel en fonction du pH et de l'incrément effectué d'acide.

Solution $5 \cdot 10^{-4}$ M Cu^{++}

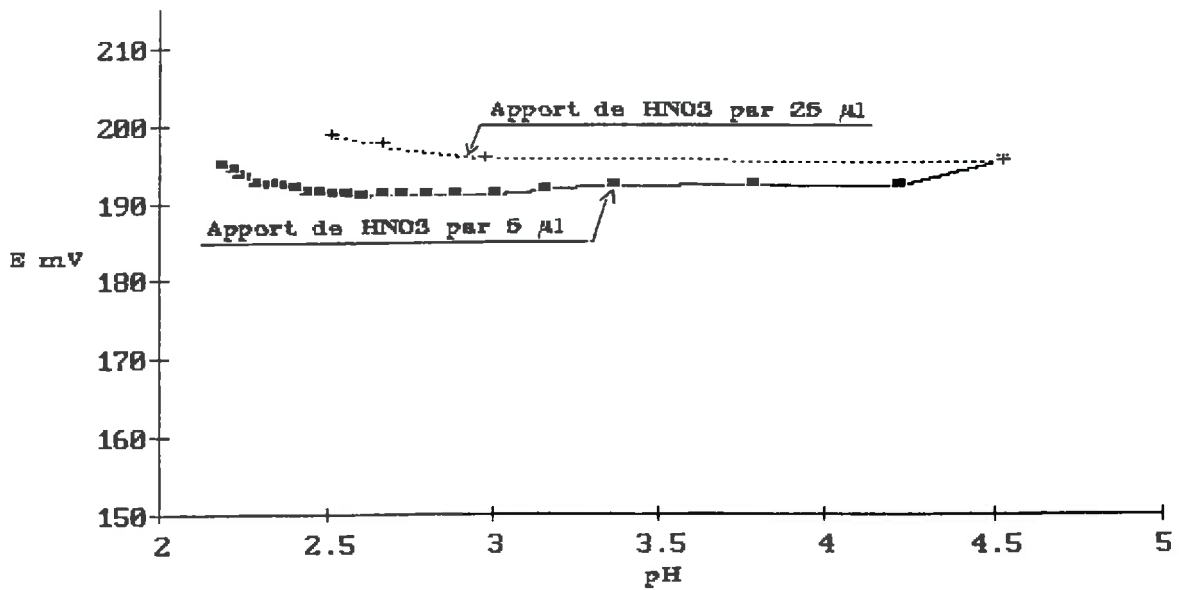
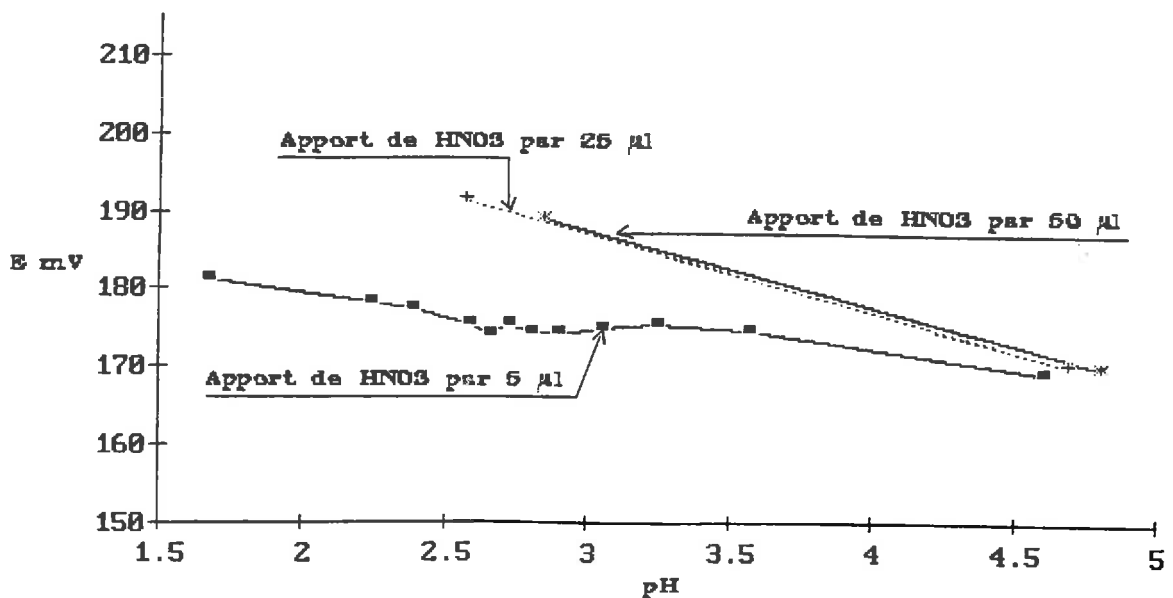


Figure 17- Variation du potentiel en fonction du pH et de l'incrément effectué d'acide.

Solution 10^{-4} M Cu^{++}



- b-) l'acide nitrique a été ajouté suivant un incrément 25 μ l;
- c-) l'acide nitrique a été ajouté avec des incréments variables.

A partir des résultats obtenus, nous avons établi la relation du potentiel en fonction du pH correspondant (figure 16). Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux donnés par **ORION (1991)**. En effet, celui-ci montre qu'en deçà de pH 6 il n'y a plus de variation de potentiel significative. Au cours de notre étude, nous observons une variation du potentiel lors du 1^{er} ajout de 5 μ l de HNO₃ N, quelle que soit la concentration de la solution. Ce potentiel reste ensuite constant jusqu'à pH 2.3, Au delà de cette valeur de pH, le temps de mesure dépasse 10 minutes et la température ne peut plus être prise comme constante (paragraphe II₂). Ainsi pour la solution de concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M, lors du premier ajout de HNO₃ N, le potentiel passe de 195.3 à 192.3 mV (valeur absolue), lorsque le pH varie de 4.51 à 4.21, par la suite jusqu'à pH 2.3, ce potentiel donne une valeur moyenne de 191.5 ± 0.6 mV avec un coefficient de variation de 0.31 %

Lorsqu'on réalise une incrémentation de 25 μ l de HNO₃ N, pour des solutions de concentration et des valeurs de pH identiques à l'incrémentation de 5 μ l, les valeurs de potentiel sont différentes (figure 16) et ceci est encore plus marqué lorsque les incréments sont variables (figure 17). Cette observation est difficilement explicable.

II₆-) Comparaison à une méthode de référence.

Dans le cadre de ce travail, les résultats obtenus en absorption atomique (annexe II) devaient nous servir de référence. Or, ceux issus de la mesure à l'électrode spécifique n'ont pas répondu à notre attente. Aussi, nous bornerons nous à commenter les problèmes rencontrés.

La gamme de pH des solutions du sol s'étend de 5.8 à 8.3 (tableau 4), nous avons réalisé la mesure avant et après acidification du milieu (pH \approx 3). Pour 12 solutions échantillons on observe :

a-) en l'absence de modification du pH seul les échantillons 4, 5, 6, et 10 se situent dans la plage de potentiel de l'électrode. Il est probable que compte tenu de la valeur du pH, il y ait eu précipitation de Cu(OH)₂;

b-) après acidification du milieu, on pouvait espérer solubiliser partiellement ou totalement le Cu(OH)₂. Or, le potentiel mesuré est totalement différent de celui des solutions étalons, alors que les quantités de Cu⁺⁺ ajoutées permettaient de se situer dans la zone d'étude de l'électrode spécifique.

Quant aux résultats obtenus à l'absorption atomique (tableau 4), leur analyse montre que dans le cas des solutions du sol, pour des concentrations en Cu⁺⁺ ajoutées supérieures à 8 mg/l, il y a divergence entre concentration ajoutée et

Solutions du sol

Concentration en cuivre en mg/l

Echantillon	apportée	mesurée A.A	pH
1	158.8	113.0	5.83
2	63.5	28.0	6.51
3	47.6	9.6	6.73
4	31.8	8.8	7.19
5	15.9	10.7	8.00
6	6.35	5.5	7.86
7	4.76	4.6	7.51
8	3.18	2.7	7.70
9	1.59	1.7	8.10
10	0.64	0.6	8.22
11	0.48	0.6	8.20
12	0.32	0.4	8.26

Solutions synthétiques (matrice : eau permutée)

Concentration en cuivre en mg/l

Echantillon	apporté	mesuré en A.A	mesuré en E.S
10 ⁻² M	635.0	656.0	639.0
5.10 ⁻³ M	318.0	296.6	344.0
5.10 ⁻⁴ M	31.8	34.3	35.5
10 ⁻⁴ M	6.4	6.9	6.0
5.10 ⁻⁵ M	3.2	4.6	4.3

Tableau 4- Concentration en cuivre de la solution du sol et de solutions synthétiques. Résultats obtenus en absorption atomique (A.A) et à l'électrode spécifique (E.S.).

Temps (mn)	pen	E.T	C.V %
1	29.7	0.9	3.03
2	29.9	0.55	1.84
3	30.0	0.45	1.5
4	30.2	0.2	0.66
5	30.3	0.25	0.82
6	30.2	0.3	0.99

Tableau 5- Evolution de la pente de l'électrode en fonction du temps

concentration mesurée (tableau 4) ce qui n'est pas le cas pour les solutions synthétiques. Cela pourrait signifier que lors de l'acidification du milieu tout le $\text{Cu}(\text{OH})_2$ n'est pas remis en solution.

Ce travail va être poursuivi, pour tenter de résoudre le problème.

III-) CONCLUSION

De cette étude du dosage du cuivre à l'électrode spécifique il apparaît que :

- l'électrode présente une instabilité au cours de la mesure;
- cette instabilité ne semble pas trop affecter sa pente si les mesures sont faites à temps fixe (tableau 5);
- la variabilité de la mesure se situe dans le domaine annoncé par le constructeur (ORION, 1991);
- le volume ajouté d'acide, pour un pH donné, semble influencer le potentiel de l'électrode;
- présentement, on ne peut utiliser la méthode de mesure pour des solutions de sol;

Par ailleurs, une divergence des résultats apparaît entre concentration ajoutée de Cu^{++} et concentration mesurée au delà de 8 mg/l pour la méthode d'absorption atomique.

CHAPITRE IV

MESURE DE LA DENSITE SOLIDE METHODE AU PYCNOMETRE A EAU

La densité solide Γ_s est égale à la masse de solide du sol M_s divisée par le volume V_s de cette masse solide et la masse volumique de l'eau d_e .

$$\Gamma_s = \frac{M_s}{V_s d_e}$$

La densité solide d'un sol est un des paramètres physiques importants qui permettra d'accéder à d'autres paramètres non directement mesurables, comme par exemple le pourcentage de vide ou porosité du sol.

Les échantillons de sol que nous avons traités viennent de la région de Toulouse, vallée du Touch 2^{me} terrasse de la Garonne. En fait, il s'agit d'un profil de sol de 0-110 cm de profondeur. Les prélèvements ont été réalisés suivant un pas moyen de 20 cm. Le sol séché à la température ordinaire a été passé au tamis de 2 mm.

I-) PRINCIPE DE LA MESURE.

I1-) Principe de la méthode

Cette méthode basée sur le principe d'Archimède, doit être utilisée pour toute détermination sur échantillon de terre fine. Il s'agit donc de mesurer le volume d'eau déplacé par la phase solide d'un échantillon de sol dans un pycnomètre à eau.

I2-) Description de la méthode

Le pycnomètre à eau séché durant 24 heures à 105°C est pesé vide, P_0 . On le remplit alors d'eau dégazée à la température du laboratoire (20°C), et on le pèse (P_3). Par la suite, on vide le pycnomètre à eau, on introduit l'échantillon, et on le complète au 8/10 avec de l'eau dégazée.

Les pycnomètres contenant les échantillons sont placés dans une enceinte à vide (1 bar) durant plusieurs heures (16 heures).

On complète avec de l'eau dégazée les pycnomètres à leur trait de jauge et on pèse (P_2). Après avoir retiré un tiers de l'eau, l'échantillon est mis à séché durant 24 heures à 105°C, puis pesé (P_1). (figure 18)

I3-) Quelques points délicats.

- Il est nécessaire d'employer de l'eau dégazée et de bien ajuster au trait de jauge;
- La température doit être maintenue constante à 20°C;
- Lors du dégazage des pycnomètres contenant l'eau dégazée et le sol, il faut éviter qu'il y ait des projections.
- Lorsqu'on met l'échantillon à sécher à l'étuve, on retirera un tiers de l'eau après décantation;
- la température sera montée progressivement jusqu'à 105°C, afin d'éviter les projections.

I4-) Calculs

Poids de l'échantillon de sol séché à 105 °C

$$P_s = P_1 - P_0$$

Volume de solide du sol

$$V_s = (P_3 - P_0) - (P_2 - P_1)$$

Densité solide Γ_s

$$\Gamma_s = \frac{P_s}{V_s \text{ de}}$$

II-) PRESENTATION DES RESULTATS.

L'étude a porté sur 6 échantillons de sol. Pour chacun d'entre eux la détermination de la densité solide a été effectuée en 4 exemplaires, à l'exception du numéro 2 où le nombre a été porté à 6. Nous avons donc pour chaque échantillon de sol calculé la valeur moyenne de la densité solide, l'écart type, l'erreur relative et le coefficient de variation (annexe I).

L'ensemble des résultats est donné au tableau 6. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles que l'on rencontre dans la littérature. En effet, la densité solide d'un sol qui varie suivant sa composition granulométrique (argile, limon, sable) se situe généralement entre 2.5 et 2.9. Par ailleurs, les coefficients de variation sont tout à fait compatible avec ce que l'on peut attendre de cette méthode.

Identité de l'échantillon de sol

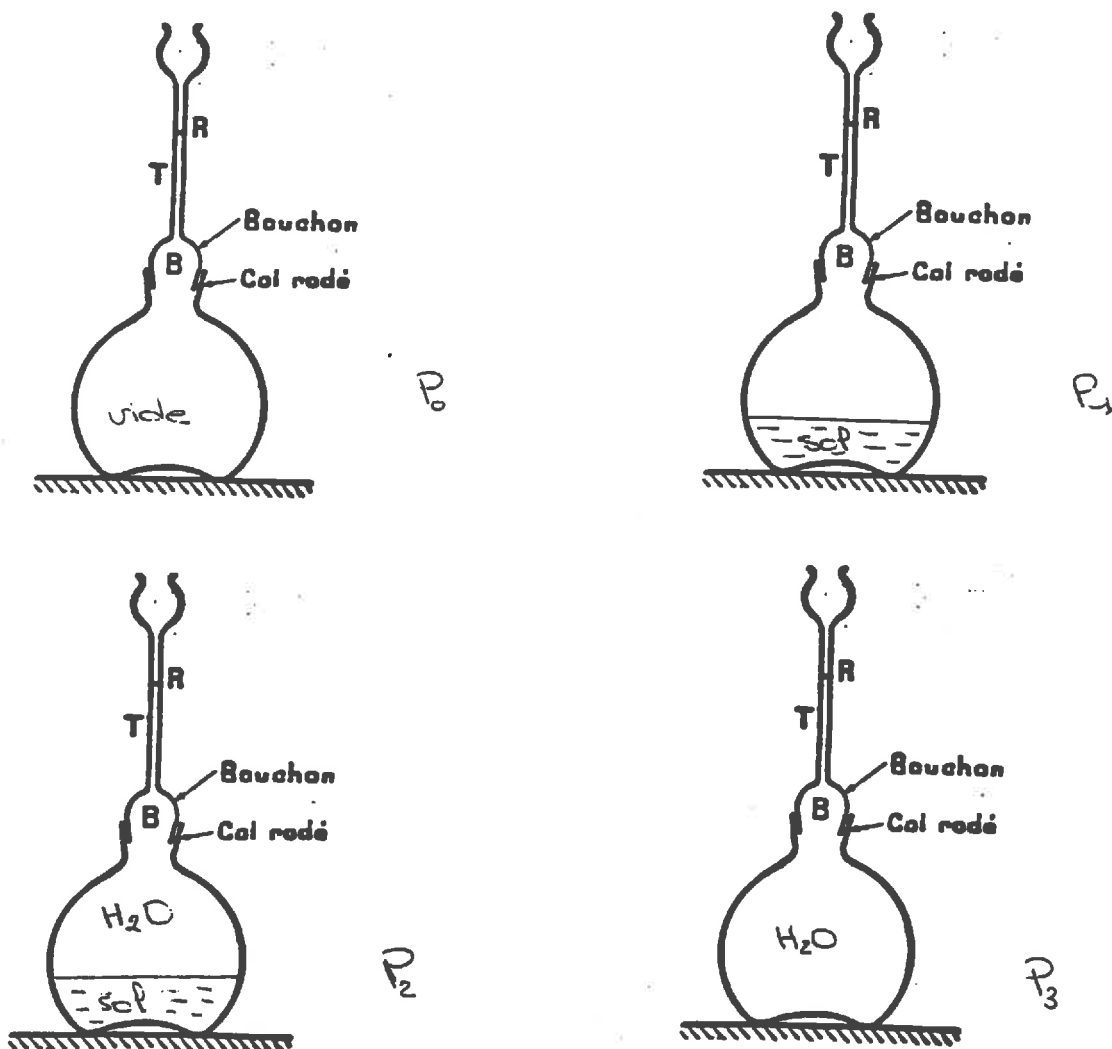
1	: Boulbène	0-20 cm
2	: Boulbène	20-40 cm
3	: Boulbène	40-55 cm
4	: Boulbène	50-70 cm
5	: Boulbène	70-90 cm
6	: Boulbène	90-110 cm

N°	$\Gamma_s \pm \sigma$	C.V. %	E.R. %
1	2.82 ± 0.03	1.1	3.1
2	2.83 ± 0.05	1.8	5.2
3	2.82 ± 0.05	1.8	5.2
4	2.81 ± 0.04	1.4	2.9
5	2.85 ± 0.06	2.1	6.1
6	2.85 ± 0.08	2.8	8.2

Pour 3 degrés de liberté le T de student est 5.84
 Pour 5 degrés de liberté le T de student est de 4.03

Tableau 6 - Densité solide des échantillons de sol

Figure 18 - Description de la méthode au pycnomètre à eau.



CONCLUSION

Cette étude montre que pour le dosage d'ions à l'électrode spécifique, les difficultés rencontrées sont de degrés divers. Ainsi, pour l'ion nitrate et l'ion calcium, moyennant des solutions tampons appropriées et relativement facile à mettre en oeuvre, les résultats obtenus sont en parfait accord avec les méthodes de référence (nitrate, distillation en présence d'un catalyseur (MASTORINO, 1989); calcium, absorption atomique), ce qui n'est pas le cas pour l'ion cuivre. Pour ce dernier, il apparaît que le problème posé par le pH de la solution n'est pas le seul. La composition ionique de la solution du sol semble avoir un effet important, et l'ajusteur de force ionique (NaNO_3 5M) conseillé par le constructeur, ne remplit pas dans ces conditions correctement sa fonction.

BIBLIOGRAPHIE

INRA, 1986.

INRA, 1987 - Rapport d'activité.

OLEGGINI C, 1991 - Ionométrie. Potassium-calcium. Rapport de fin d'étude, IUT Lyon.

VALLES A.M., 1987 - Solubilité de la calcite, du gypse et de la silice amorphe dans un milieu poreux. Approche expérimentale et modélisation. Thèse, Toulouse.

MASTORINO E, 1989 - Dosage dans la solution de sol des nitrates, chlorures, iodures. Electrode spécifique. Rapport de fin d'étude, IUT Marseille.

ORION, 1991 - Electrode spécifique du cuivre. Manuel d'utilisation.

MIZELE J, 1984 - Etude de la solubilité de la silice amorphe dans un milieu microporeux imprégné d'eau et de solution salée. Thèse, Toulouse.

ANNEXES

ANNEXE I

I-) PARAMETRE DE DISPERSION

* La moyenne : $m_{\bar{x}} = \frac{\sum x}{n}$

* L'écart type : $\sigma_x = \sqrt{\frac{(\sum x^2 - m \sum x)}{n-1}}$

* L'écart type sur la moyenne : $\frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} = \sigma_m$

* Le coefficient de variation : $\frac{\sigma_x}{m}$

* L'erreur relative : $\frac{\sigma_m \times T_s}{m} \times 100$

T_s : T de Student

II-) REGRESSION LINEAIRE

Les paramètres sont déterminés par la méthode des moindres carrés.

$$\text{Régression } Y = aX + b$$

Y est la variable expliquée;

X la variable explicative;

n le nombre de données;

\bar{X} et \bar{Y} la moyenne.

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

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

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

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

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

Coefficient de corrélation

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{S_x \cdot S_y \cdot (n-1)}$$

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 :

$$S_a^2 = \frac{S_e^2}{\sum x^2 - \bar{x} \sum x}$$

$$S_b^2 = \frac{S_e \cdot \sum x^2}{n \sum x^2 - \bar{x} \sum x}$$

Les intervalles de confiance des coefficients a et b sont

$$a \pm TS_a$$

$$b \pm TS_b$$

T de Student théorique à n-2 degrés de liberté, à la probabilité choisie, généralement pour des études au laboratoire $p = 0.995$. Il s'ensuit 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 : $Y = aX$

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

ANNEXE II

PRINCIPE DE L'ABSORPTION ATOMIQUE

Une solution d'échantillon est vaporisée dans une flamme. Les fines gouttelettes sont séchées, volatilisées et éclatent ensuite en nuages d'atomes neutres. La lumière émise par une lampe à cathode creuse est envoyée à travers la flamme contenant l'échantillon atomisé. Les atomes à l'état neutre dans la flamme absorbent la lumière, abaissant l'intensité du faisceau. La quantité de lumière absorbée est une fonction de la constante d'absorption de l'élément à la longueur d'onde mesurée, de la longueur du chemin optique à travers la flamme et de la concentration de l'élément mesuré. Les deux premiers facteurs étant constants, la quantité de lumière absorbée permet la mesure de la concentration de l'élément. Un élément donné absorbe une longueur d'onde identique à celle qu'il émet lorsqu'il est excité.