

**ANALYSE ELEMENTAIRE D'ECHANTILLONS DE SOLS ET
SOLUTIONS: APPLICATION DE LA MICROANALYSE AU
DOSAGE SIMULTANE DE L'AZOTE DU CARBONE ET DU
SOUFRE**

par Jean-Yves LAURENT

**LABORATOIRE MATIERE ORGANIQUE DES SOLS TROPICAUX
ORSTOM FORT DE FRANCE
B.P. 8006
97259 FORT DE FRANCE CEDEX**

I INTRODUCTION

Le laboratoire M.O.S.T. de FORT DE FRANCE est doté depuis 1977 de microanalyseurs C.H.N.S. CARLO ERBA, acceptant des matériaux solides et qui se sont avérés bien adaptés aux besoins des programmes portant sur l'étude de la matière organique des sols. Les nouvelles générations d'appareils proposés par la firme italienne permettent le dosage simultané de N C et S dont la prise d'échantillon reste inférieure à 20 mg. Il nous a paru intéressant de montrer, à un moment où la nécessité de nouveaux équipements s'est fait sentir, les atouts et les inconvénients d'un tel outil.

Domaine d'application

Le laboratoire M.O.S.T. de MARTINIQUE effectue des analyses de carbone, azote et soufre sur des sols totaux, fractions granulométriques de sols et végétaux. La teneur en carbone peut varier de 350 mgC/g de fraction pour une fraction organique riche en débris végétaux à 1mgC/g de fraction pour une fraction minérale. Les C/N variant de 60 à 8 et des teneurs en soufre fonction de la nature du sol (sols cultivés ou salés).

Il s'agit de montrer que l'appareil répond à nos exigences, sans perdre de vue que l'objectif du laboratoire est l'étude de la matière organique et que l'on ne s'attache pas au dosage de traces de ces éléments.

Dans cette étude nous proposons, par le passage d'échantillons de référence et de sols connus, d'évaluer les performances de l'appareil :

- sensibilité, bruits de fond et limites de détection,
- reproductibilité,
- indépendance par rapport à la masse de la prise d'essai,
- coût de revient dans nos conditions d'utilisation.

II MATERIEL ET METHODE

A-Principe de fonctionnement (fig.1)

L'échantillon solide pesé dans une capsule d'étain avec un fondant (un mélange d'oxydes tungstiques et vanadiques), est introduit sous flux d'hélium dans une colonne portée à 1040 °C. L'échantillon est calciné avec un apport d'oxygène. Les gaz de combustion sont ramenés en CO₂, N₂, H₂O et SO₃ Le cuivre piège l'oxygène en excès et réduit le SO₃ en SO₂.

Les hallogènes sont fixés sur de la laine d'argent et l'eau dans un piège à anhydride (perchlorate de magnésium). CO₂, N₂ et SO₂ sont séparés par chromatographie en phase gazeuse.

A la sortie de la colonne de chromatographie le mélange gaz élué hélium passe dans un détecteur à conductivité thermique. Le signal émis est analysé par un intégrateur qui calcule l'aire, en unité d'aire (u.a.), des pics produits pour chaque élément. Par ailleurs un contrôle de la bonne séparation des pics et la surveillance de la ligne de base est assuré par un enregistreur potentiométrique branché en parallèle.

Cas des solutions

Il n'est pas possible d'introduire directement de solution aqueuse dans la colonne. Un volume d'échantillon est évaporé sur de la silice broyée. Une fois le mélange séché, il est broyé et homogénéisé dans un mortier en agathe. Il peut être dosé comme un échantillon solide de sol.

B-Calculs

Avant chaque utilisation L'appareil est étalonné avec un standard.

Le standard utilisé habituellement est la sulfanylamide (16,27 % de N, 41,84 % de C et 18,62 % de S), on en déduit les constantes KC KN et KS. C'est à dire l'aire donnée par l'intégrateur en u.a. pour 1 microgramme de C, de N ou de S.

Les teneurs en C, N et S des échantillons sont calculées avec les aires des pics, pour chaque élément, selon la procédure :

$C = (\text{aire de C(échantillon)} - \text{aire C(nacelle)} - \text{aire de C (fondant)}) / KC / \text{prise d'essai en mg} .$

C-Echantillons

Pour notre démonstration nous avons choisi une gamme d'échantillons :

*Standards organiques livrés par le constructeur avec l'appareil dont les teneurs en chaque constituant sont connues:

- sulfanylamide
- 5-chloro 4-méthoxybenzylthiourée phosphate
- phénantrène enrichi en azote et soufre

*Produits inorganiques purs PROLABO

- sulfate de sodium et d'ammonium

*5 échantillons de sol ayant des teneurs en matière organique et soufre diverses.

III Résultats

a/ La sensibilité

Les courbes étalon sont obtenues à partir d'une dilution à 1% de 5-chloro 4-méthoxybenzylthiourée phosphate dans la silice broyée. Elles sont présentées en figure N° 2.

L'aire donnée par l'intégrateur en u.a. pour un élément est proportionnelle à la quantité de l'élément dosé avec des coefficients de corrélation de 0,98 pour S et C et de 0,99 pour N.

Les bruits de fond

Malgré les précautions prises (lavage à l'alcool), la nacelle d'étain produit un bruit de fond non négligeable pour les faibles valeurs entre 300 et 600 u.a. pour N et entre 4 et 6000 u.a. pour C. Ce qui se répercute sur les courbes étalon par une ordonnée à l'origine.

Le fondant contenant des traces de carbone et d'azote induit aussi un bruit de fond dont on tient compte dans le calcul, une moyenne sur 15 répétitions fait apparaître 96 u.a. N par mg de fondant et 540 u.a. C par mg de fondant.

On ne note pas de quantité dosable de soufre ni dans les nacelles ni dans le fondant.

Les limites de détections

Les limites de détection compte tenu de l'amplitude des variations sur le bruit de fond donnent :

- 1,0 microgramme pour le carbone soit 50 ppm de C pour une prise de 20 mg
- 0,3 microgramme pour l' azote soit 20 ppm de N pour une prise 20 mg
- 1,0 microgramme pour le soufre soit 50 ppm de S pour une prise 20 mg

La précision

Elle est obtenue par l'observation de la figure n° 2 :

- + ou - 0,6 microgramme pour le soufre
- + ou - 3,0 microgrammes pour le carbone
- + ou - 0,5 microgramme pour l'azote

b/ La reproductibilité

Pour répondre à nos besoins il faut que les résultats donnés par l' appareil soient reproductibles quelque soit le type d'échantillon analysé, les teneurs relatives en carbone, azote, soufre et que la reproductibilité soit indépendante de la quantité de prise d'essai.

Sur le standard

Il faut d'abord que l'étalon utilisé pour les dosages : la sulfanylamide donne des KC, KN et KS, reproductibles et indépendants de la prise d'essai du standard utilisé. Les constantes KN, KC, KS peuvent légèrement varier d'un jour à l'autre avec les conditions expérimentales : la température du détecteur et le débit d'hélium. Mais les rapports KC/KN et KC/KS doivent rester constants.(figure N° 3)

Sur les échantillons

Les valeurs trouvées dans ces tableaux sont calculées avec la sulfanylamide comme standard (tableaux n° 3 et 4).

Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau récapitulatif des valeurs en N, C et S de standards et échantillons de sols

échantillon	phénantrène	thiourée	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	B 200	B 216	B 56	B 07	B 15
nbre de répét	8	9	7	7	8	8	6	6	6
			valeurs théoriques en mg/g						
N	2,01	81,3		225,7					
C	937	319,5							
S	4,61	93	225,7	242,6					
			moyennes sur valeurs trouvées en mg/g						
N	3,38	84,92		200,8	0,94	0,7	1,47	2,61	0,08
C	945,1	320,74			10,43	6,43	18,08	91,83	2,67
S	6,94	91,86	224,4	243,5	0,28	0,25	1,19	51,56	25,3
			écarts types						
N	0,3	1,11		7,1	0,03	0,02	0,05	0,09	0,01
C	22,49	1,27			0,14	0,12	0,08	4,93	0,2
S	0,43	2,77	10,01	5,03	0,02	0,02	0,06	1,93	0,63
			C.V. en %						
N	8,75	1,31		3,54	3,28	2,33	3,54	3,56	18,61
C	2,38	0,4			1,3	1,89	0,46	5,37	7,62
S	6,14	3,01	4,46	2,06	8,68	6,89	5,41	3,74	2,48
			écart à la valeur théorique en %						
N	68,16	4,45		-11,03					
C	0,86	0,39							
S	50,54	-1,23	-0,58	0,37					

tableau N° 2

De ce tableau nous pouvons montrer que dans tous les cas, les écarts types sont faibles, et que le coefficient de variation est dépendant de la teneur pour un échantillon homogène. Ce qui montre que l'appareil donne des valeurs reproductibles.

Que l'écart à la valeur théorique est inclu dans le domaine d'existence de l'échantillon à l'exception du phénantrène dont des contrôles vont être demandés à d'autres laboratoires.

c / Indépendance vis à vis de la prise d'essai

Du standard

Nous vérifions d'abord que les KC ,KN et KS ne dépendent pas de la quantité de sulfanylamide pesée . Sur la figure N° 3 , nous pouvons constater que dans la gamme des prises d'essai habituelles (entre 1,3 et 1,8 mg), les KC ,KN et KS sont constants.

Des sols

Sur la figure N° 4, nous pouvons visualiser que les teneurs en azote, carbone et soufre, et quelque soient leurs niveaux, ne dépendent pas de la prise d'essai (pour des pesées entre 5 et 10 mg). Pour des prises inférieures des erreurs dues à l'hétérogénéité de l'échantillon peuvent apparaître. Pour des prises supérieures à 15 mg, les erreurs peuvent être dues au mélange échantillon fondant mal homogénéisé. Le constructeur propose un appareil spécial pour homogénéiser le mélange.

IV Prix de revient des analyses

Prix établi (juin 1990) sur la base de 350 échantillons à raison de 40 passages par série.

Prix par échantillon incluant blancs, standards et 1 contrôle tous les 5 échantillons :

Fluides :

Helium ultrapur N 55	1200 FF
Oxygène ultrapur N 48	500 FF
Air comprimé	100 FF

Produits :

Catalyseur d' oxydation	750 FF
Fondant (oxyde tungstique-oxyde vanadique)	800 FF
Cuivre en grain	900 FF

Consommables :

Nacelles étain	3000 FF
divers (papier , anhydrone etc...)	1500 FF

Entretien	3000 FF
-----------	---------

Prix pour 350 échantillons	11750 FF
Prix unitaire	34 FF

V Conclusions

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons dire que le microanalyseur ANA 1500 est un moyen fiable et rapide (temps de passage pour un échantillon : 10 mn) pour déterminer sur une seule prise d'essai N, C et S. Toutes fois ceci reste une méthode qui demande des précautions lors de la préparation des échantillons : quartage soigneux, finesse du broyage, pour éviter des erreurs dues aux faibles prises d'essai de (10 à 20 mg).

Dans le cadre des activités du laboratoire M.O.S.T. de Martinique, l'appareil est tout à fait adapté aux multiples cas rencontrés :

- dosages de C N et S sur de faibles quantité de fractions minérales ou organiques de sols.
- dosages de C N et S sur des sols cultivés, des sols salés et des végétaux.
- dosages de C N et S sur des extraits de sols , des eaux de nappes.

SULFANYLAMIDE

teneurs théoriques : N=16,27% C=41,84% S=18,62%

pds étalon	pds fondant	AIRE N	AIRE C	AIRE S	KN	KC	KS	KC/KN	KC/KS
1,487	16,486	140931	1020134	190617	582,52	1639,66	688,45	2,81	2,38
1,618	19,092	150801	1096970	207104	572,85	1620,41	687,43	2,83	2,36
1,12	14,72	99013	734739	141630	543,36	1567,92	679,14	2,89	2,31
1,467	18,902	130878	964056	187759	548,34	1570,65	687,37	2,86	2,29
0,855	14,945	75240	567471	109476	540,87	1586,30	687,66	2,93	2,31
1,582	17,103	140981	1040012	203278	547,73	1571,23	690,09	2,87	2,28
1,56	14,35	138567	1024889	201269	545,94	1570,22	692,90	2,88	2,27
1,078	14,683	95246	706910	134085	543,05	1567,31	668,01	2,89	2,35
1,66	18,351	147655	1091937	211316	546,70	1572,16	683,67	2,88	2,30
1,679	16,157	147460	1096046	213836	539,80	1560,22	683,99	2,89	2,28
1,093	19,467	94233	707346	137084	529,90	1546,75	673,58	2,92	2,30
1,682	16,739	149971	1088721	209743	548,02	1547,03	669,70	2,82	2,31
1,825	14,369	162322	1179516	232194	546,67	1544,72	683,30	2,83	2,26
1,648	16,234	145649	1068197	210211	543,20	1549,18	685,04	2,85	2,26
2,036	19,462	180895	1321621	259313	546,09	1551,45	684,02	2,84	2,27
1,489	22,479	133325	955537	185709	550,34	1533,77	669,82	2,79	2,29
0,884	12,486	77472	570034	111371	538,65	1541,19	676,61	2,86	2,28
1,293	14,838	113694	832395	162550	540,44	1538,65	675,16	2,85	2,28
1,838	15,98	162674	1176326	231371	543,98	1529,64	676,06	2,81	2,26

MOYENNE	547,29	1563,60	681,16	2,86	2,30
ECART TYE	11,45	27,37	7,29	0,04	0,03
C.V.	2,09	1,75	1,07	1,28	1,44

tableau N° 1

ECHANTILLONS ORGANIQUES ET INORGANIQUES CONNUS

phenantrène							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
valeurs théoriques					2,01	937	4,61
1,354	17,693	4412	2097524	6778	3,49	973,70	7,30
1,784	21,362	5476	2740208	8794	3,35	965,78	7,19
1,725	22,729	5716	2658142	8304	3,57	968,50	7,02
2,428	16,318	6369	3651503	11712	3,50	947,35	7,04
1,795	12,974	4523	2653553	7552	3,23	931,00	6,14
1,833	17,955	5776	2762025	9227	3,89	948,12	7,34
1,729	11,854	4189	2504755	8504	3,12	912,42	7,17
1,295	15,411	3611	1882752	5613	2,86	913,94	6,32
MOYENNE					3,38	945,10	6,94
ECART TYP					0,30	22,49	0,43
C.V.					8,75	2,38	6,14

thiourée							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
valeurs théoriques					81,3	319,5	93
1,045	15,029	51164	540827	61862	85,72	321,82	86,35
1,505	17,077	71708	768053	90250	83,91	318,32	87,47
2,25	16,026	108388	1151812	143045	85,63	320,79	92,73
1,948	15,561	94081	1001849	124137	85,69	321,99	92,95
1,539	15,113	72939	791457	97572	83,73	321,34	92,47
1,446	18,659	69717	740809	91646	84,64	319,04	92,44
1,383	14,581	65336	711343	88293	83,32	321,14	93,12
1,785	17,798	85534	920467	115867	84,65	322,17	94,68
1,792	13,342	87715	915632	116134	86,97	320,07	94,53
MOYENNE					84,92	320,74	91,86
ECART TYP					1,11	1,27	2,77
C.V.					1,31	0,40	3,01

Na2SO4							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
valeur théorique							225,7
4,491	19,352	1568	11546	687003			223,12
1,398	17,963	1230	10698	205126			214,02
4,421	14,288	1205	10056	683436			225,48
2,083	16,482	561	14745	348479			244,02
1,635	17,792	1609	14435	254758			227,27
2,232	12,783	1576	13433	322117			210,50
0,849	9,934	1048	8383	131762			226,37
MOYENNE							224,40
ECART TYPE							10,01
C.V.							4,46

(NH4)2SO4							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
valeurs théoriques					212,1		242,6
5,055	16,615	604765	13480	866017	215,29		249,88
2,103	16,899	242272	11465	359836	206,42		249,57
0,71	15,928	77803	15096	117199	193,65		240,77
1,523	22,987	170596	17864	249022	199,38		238,49
1,136	12,395	124547	9284	188284	195,85		241,75
2,764	13,714	300116	13064	448298	195,03		236,57
2,61	17,675	291461	14540	442799	200,28		247,46
MOYENNE					200,84		243,50
ECART TYP					7,10		5,03
C.V.					3,54		2,06

tableau N°3

REPETITIONS SUR ECHANTILLONS DE SOLS

N° ECHANTILL B 200							
PDS	DS FONDAN	AIRE N	AIRE C	AIRE S	N°/°°	C°/°°	S°/°°
10,982	17,86	6814	182425	1902	0,89	10,22	0,26
10,486	22,371	7254	179235	1973	0,93	10,37	0,28
8,147	23,844	6326	145706	1582	0,96	10,63	0,29
7	25,055	5949	126884	1558	0,98	10,58	0,33
9,371	20,855	6784	159424	1575	0,98	10,29	0,25
12,097	14,35	7336	198483	2331	0,91	10,33	0,29
7,35	18,2	5510	128263	1408	0,94	10,50	0,28
6,619	17,424	5019	116387	1404	0,92	10,51	0,31
				MOYENNE	0,94	10,43	0,28
				ECART TYPI	0,03	0,14	0,02
				CV %	3,28	1,30	8,68
N° ECHANTILL B 216							
10,008	18,573	5633	108671	1934	0,71	6,41	0,29
9,523	17,482	5173	103224	1514	0,67	6,40	0,24
13,598	19,62	6886	143015	2229	0,70	6,34	0,24
11,109	16,776	5768	119696	1693	0,72	6,48	0,23
10,74	21,632	6010	115200	1770	0,70	6,29	0,24
11,354	17,991	5961	126619	1907	0,71	6,70	0,25
11,705	23,951	6657	128672	1940	0,72	6,45	0,24
15,362	22,434	7835	161548	2696	0,67	6,33	0,26
				MOYENNE	0,70	6,43	0,25
				ECART TYPI	0,02	0,12	0,02
				CV %	2,33	1,89	6,89
N° ECHANTILL B 56							
5,707	18,963	6843	173686	4330	1,56	18,07	1,11
9,967	16,598	9977	295721	8859	1,50	18,16	1,30
12,706	33,803	13803	383539	10811	1,47	18,14	1,24
16,588	31,478	16421	494248	13136	1,44	18,16	1,16
22,506	37,864	21258	659958	18065	1,40	17,93	1,17
27,318	36,242	25338	799092	21387	1,43	18,01	1,14
				MOYENNE	1,47	18,08	1,19
				ECART TYPI	0,05	0,08	0,06
				C.V.	3,54	0,46	5,41
N° ECHANTILL B 07							
4,921	16,682	8928	709723	169723	2,65	89,90	50,31
5,992	26,538	11389	876134	212758	2,62	90,80	51,79
7,45	19,341	12961	1153843	260566	2,66	96,90	51,01
9,026	24,449	15464	1309567	324657	2,60	90,68	52,46
10,501	19,195	17633	1654954	396041	2,70	98,89	55,01
11,888	26,862	18613	1592822	397681	2,41	83,82	48,79
				MOYENNE	2,61	91,83	51,56
				ECART TYPI	0,09	4,93	1,93
				C.V.	3,56	5,37	3,74
N° ECHANTILL B 15							
9,765	25,857	3181	61794	170608	0,10	3,08	25,48
10,25	22,766	2734	55083	174793	0,08	2,62	24,87
12,409	28,051	3394	69696	226253	0,08	2,76	26,59
14,087	27,546	3483	72646	241199	0,09	2,58	24,97
16,54	45,849	5142	90293	280475	0,05	2,49	24,73
17,301	39,747	4783	90276	297895	0,08	2,50	25,11
				MOYENNE	0,08	2,67	25,30
				ECART TYPI	0,01	0,20	0,63
				C.V.	18,61	7,62	2,48

tableau N° 4

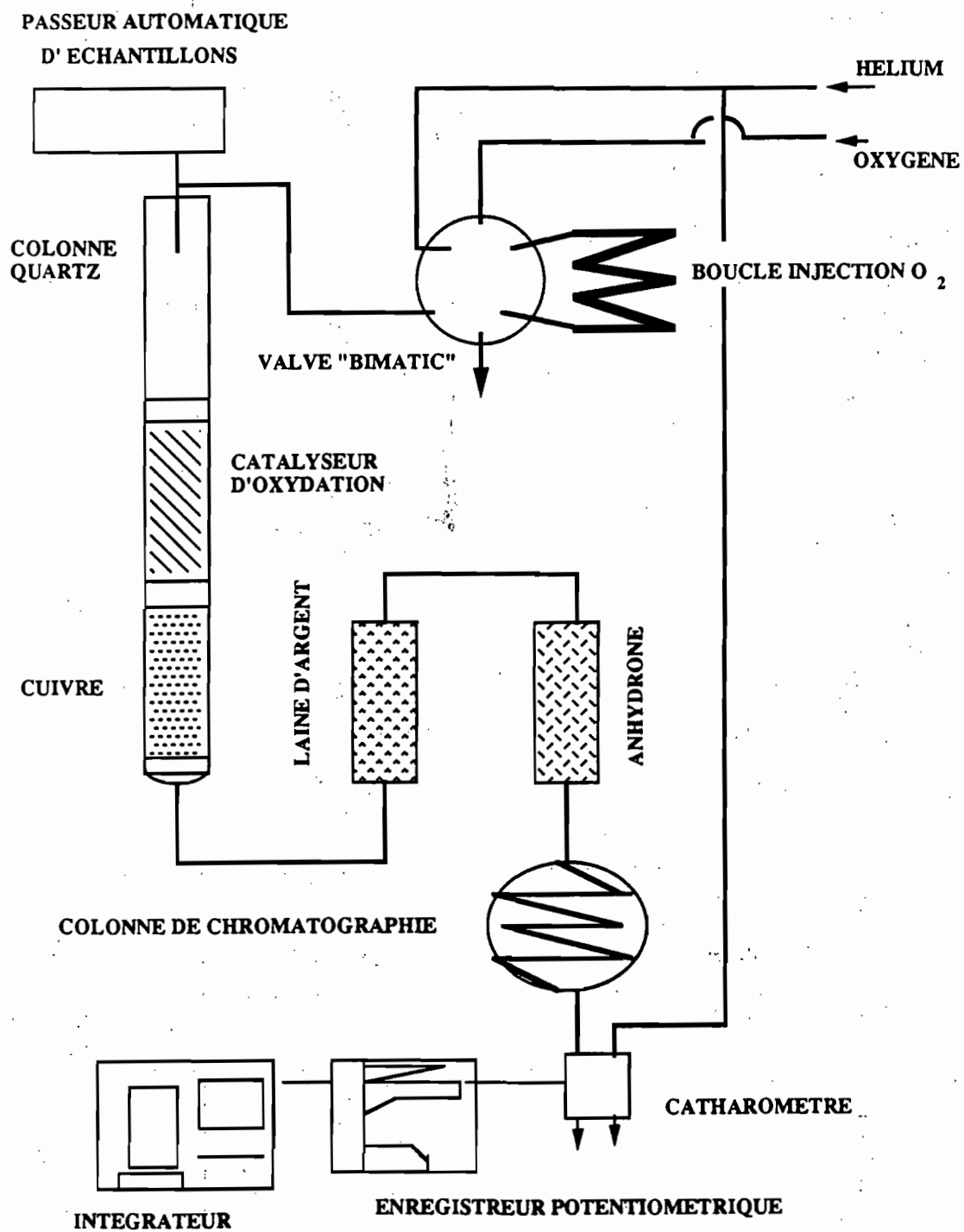
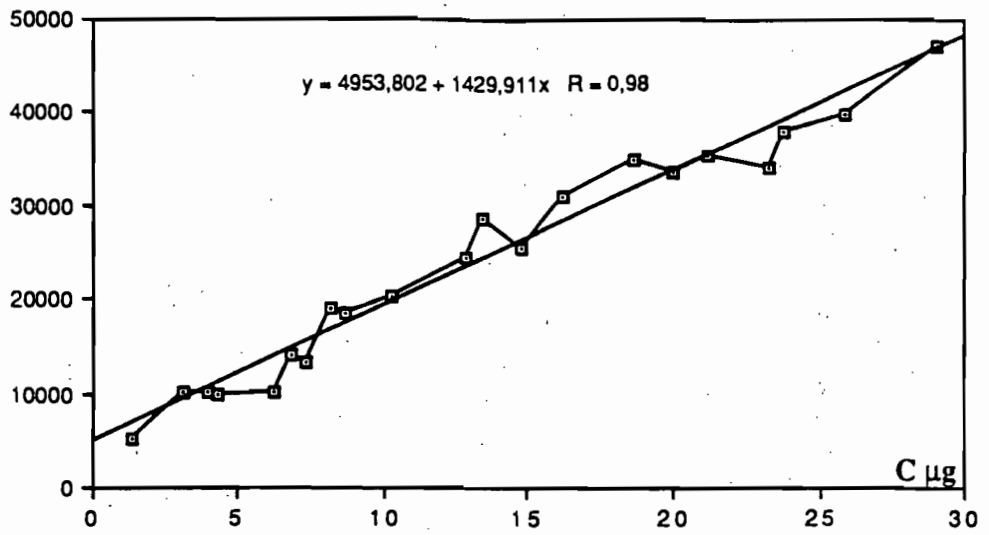


schéma de fonctionnement du microanalyseur ANA 1500

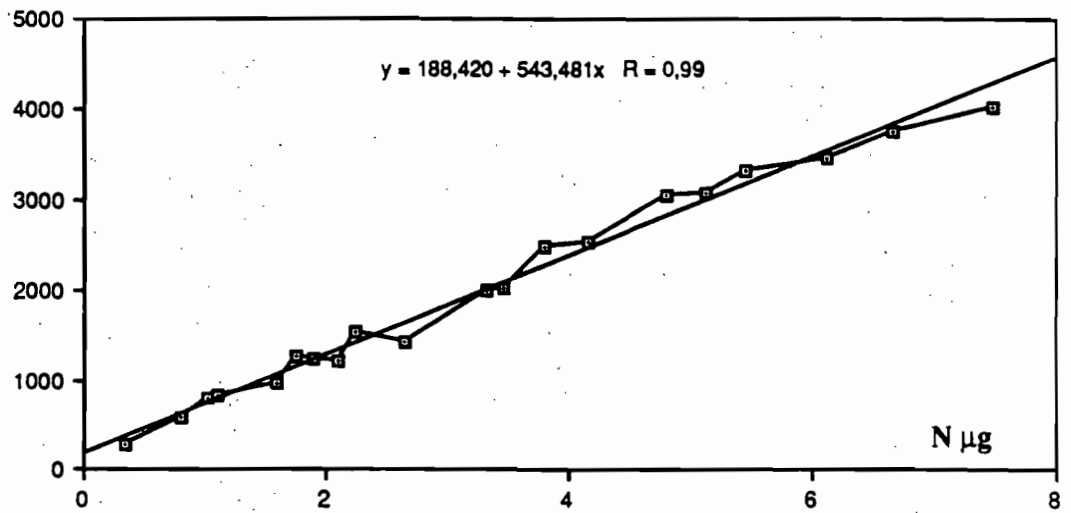
fig.1

aire de C

aire = f (C μg)

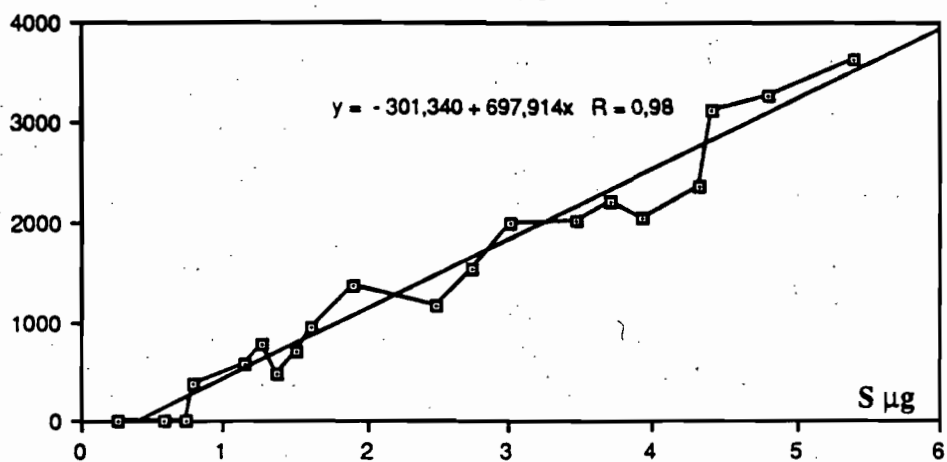


aire de N



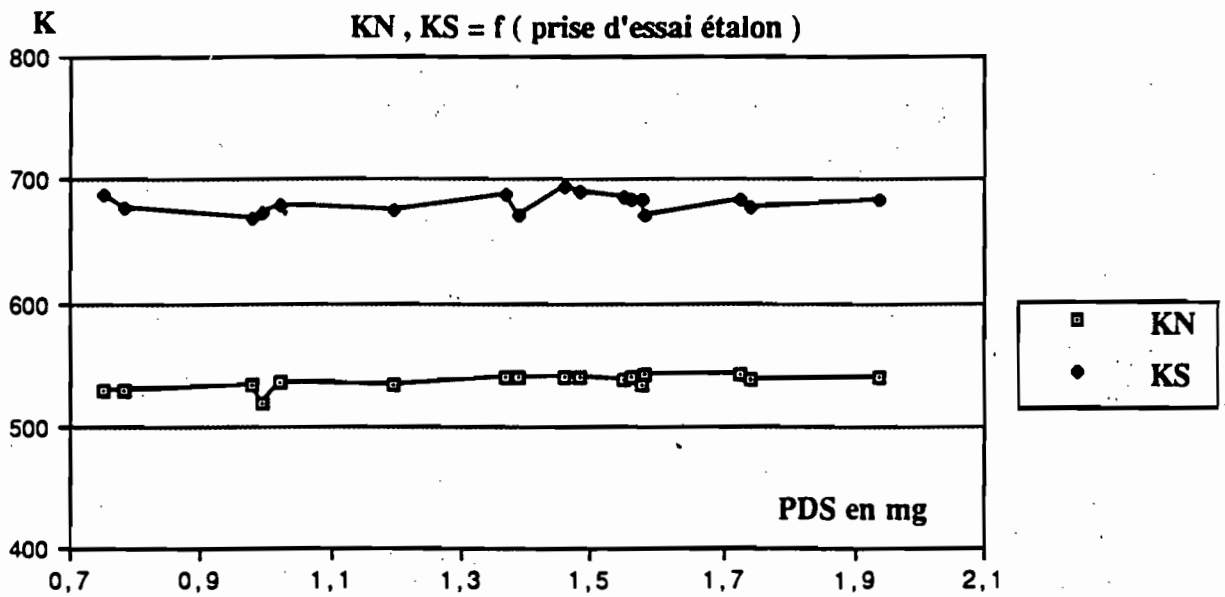
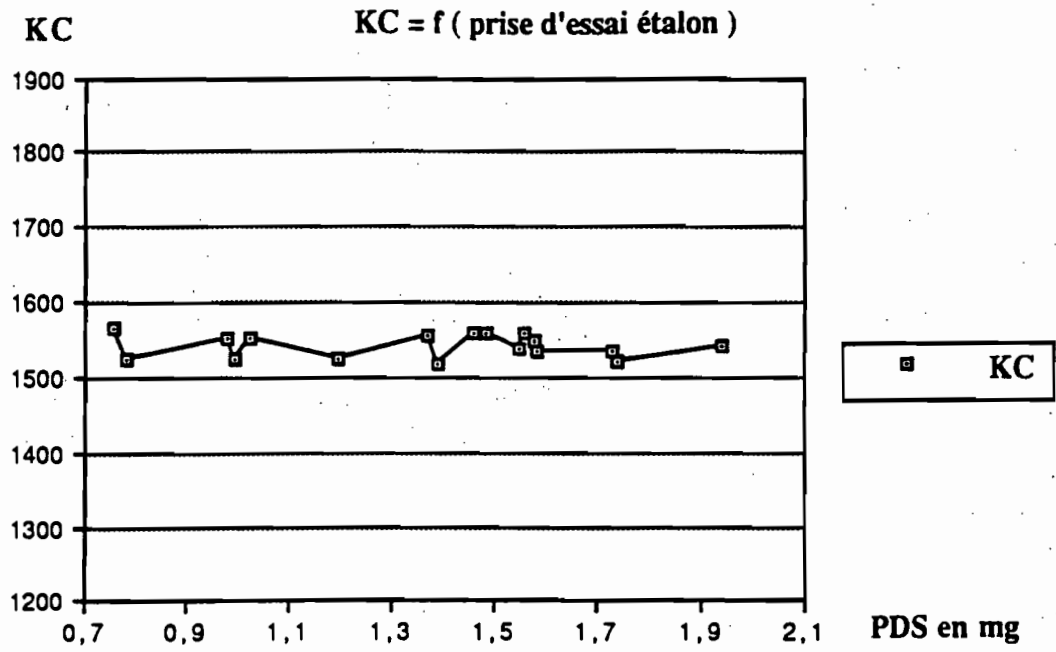
aire de S

aire = f (S μg)



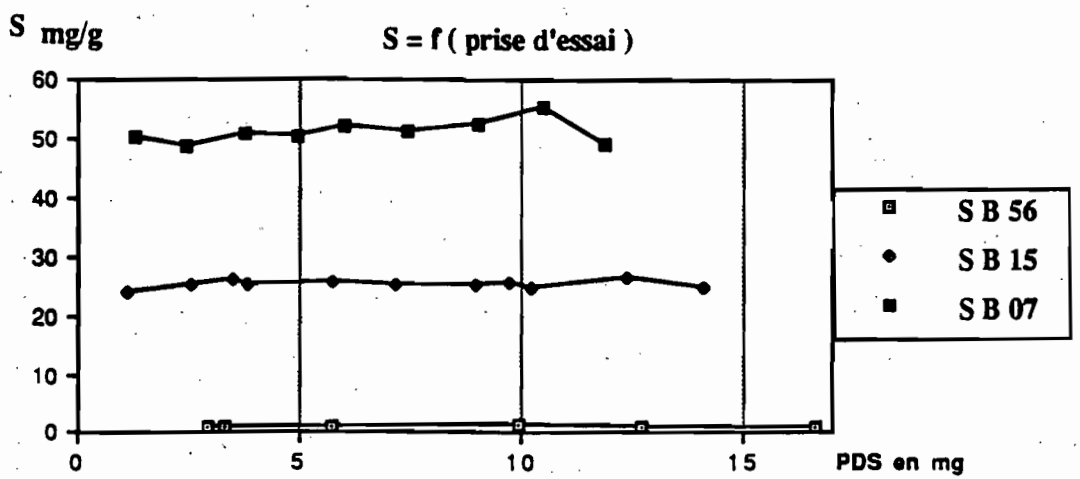
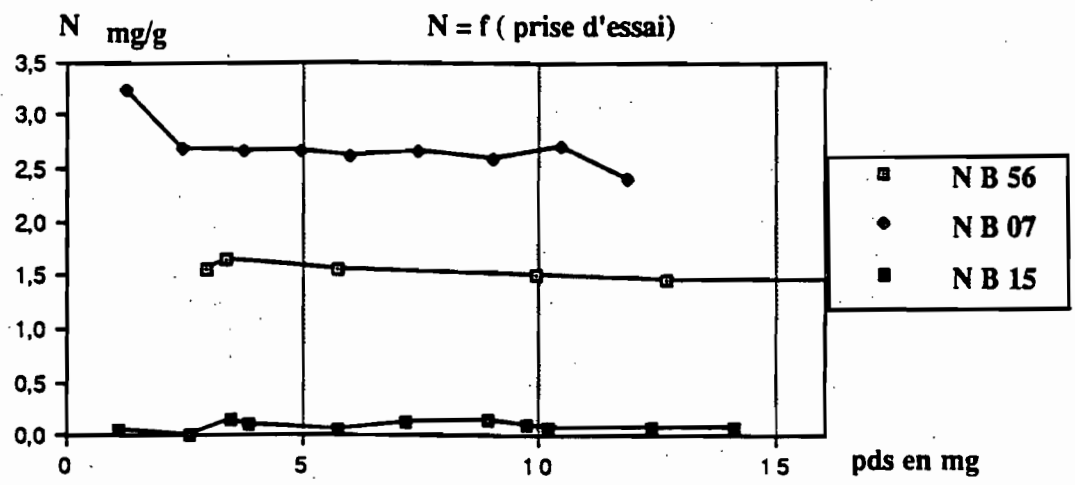
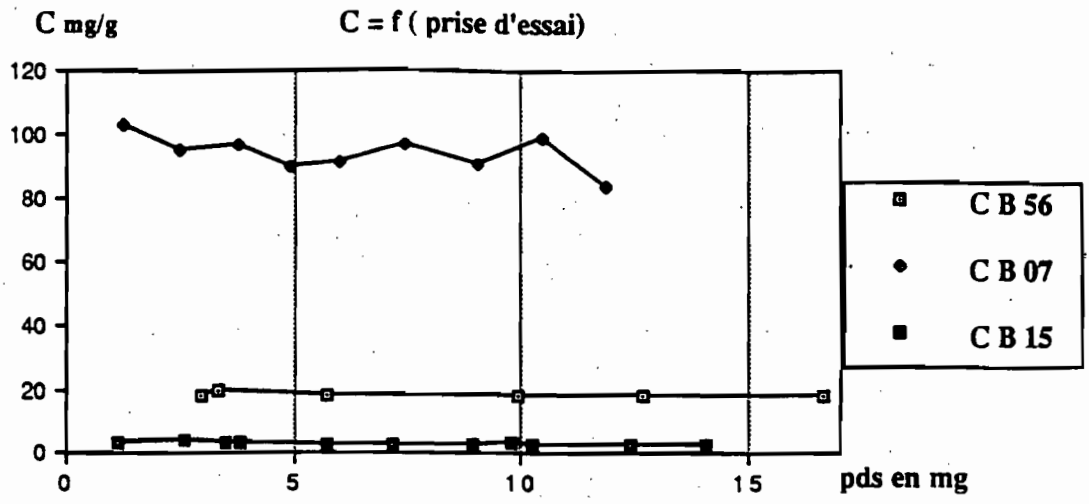
relations unités d'aire quantité d'élément dosé

fig.2



indépendance de KC, KN et KS de la prise d'essai

fig.3



indépendance de la teneur en élément de la prise d'essai

fig.4