

J.Y. LOYER Pédologue ORSTOM

C. PAYCHENG Ing. Chimiste ORSTOM

**ETUDE EXPÉRIMENTALE
SUR L'EMPLOI
D'ÉLECTRODES SPÉCIFIQUES
POUR LA DÉTERMINATION DU SODIUM
DANS LES EXTRAITS DE SOLS
ET DIRECTEMENT DANS LES SOLS**



JUIN 1980

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE DE DAKAR-HANN



ETUDE EXPERIMENTALE SUR L'EMPLOI D'ELECTRODES SPECIFIQUES
POUR LA DETERMINATION DU SODIUM DANS LES EXTRAITS DE SOLS
ET DIRECTEMENT DANS LES SOLS

- J. Y. LOYER - PEDOLOGUE O.R.S.T.O.M.
- G. PAYGHENG - ING. CHIMISTE O.R.S.T.O.M.

- DAKAR - JUIN 1980 -

Afin d'obtenir sur le terrain des mesures de sodium en continu, une électrode spécifique a été étudiée.

Dans un premier temps, les caractéristiques fournies par les constructeurs ont été vérifiées et une courbe d'étalonnage établie.

Ensuite des comparaisons entre cette technique de mesure et les méthodes spectrophotométriques ont été faites sur des solutions aqueuses.

Enfin l'utilisation de cette technique pour des déterminations de sodium directement sur le sol a été envisagée.

I - CARACTERISTIQUES - POSSIBILITES ET LIMITES DE L'ELECTRODE.

L'électrode utilisée est une électrode spécifique Na G 502 de RADIOMETER couplée à l'électrode de référence au calomel K 701 également de RADIOMETER avec jonction liquide KNO_3 saturé, en prévision de l'étude ultérieure d'une électrode spécifique chlorure. Les électrodes sont respectivement conservées en dehors des mesures, dans les solutions de NaCl 0,1 M et de KNO_3 saturé. Les mesures sont faites sur un ioniseur ORION modèle 407 A. La gamme étalon comprend 11 points en NaCl :

$2 \text{ M} \cdot 10^{-5}$ $\text{M} \cdot 10^{-4}$ $2 \text{ M} \cdot 10^{-4}$ $\text{M} \cdot 10^{-3}$ $2 \text{ M} \cdot 10^{-3}$ $\text{M} \cdot 10^{-2}$ $2 \text{ M} \cdot 10^{-2}$ $\text{M} \cdot 10^{-1}$ 2 M^{10-1} M et 2 M soit de 0,46 mg/l de sodium à 46 g/l de sodium.

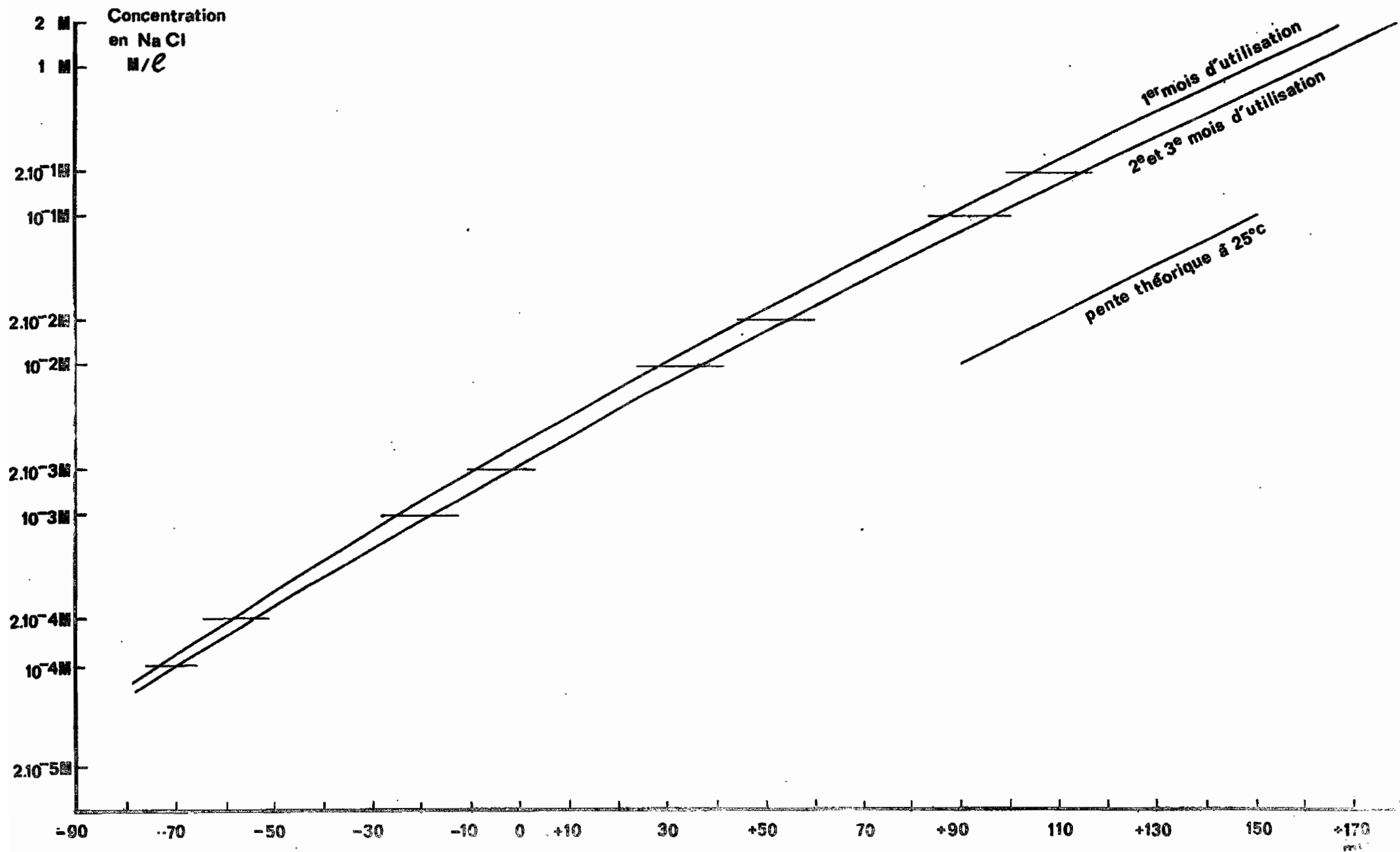
Nous inspirant du travail de J. SUSINI et ROUAULT, nous avons examiné :

- la reproductibilité des mesures dans le temps
- l'influence du pH
- l'influence de la température
- l'interférence d'autres éléments.

a) Reproductibilité - Elle dépend

- de l'agitation. L'expérience a montré qu'une agitation même lente rendait la lecture instable. Il est donc préférable de supprimer l'agitation au moment de la lecture.
- du temps d'attente. Le constructeur indique un temps de réponse de 3 minutes. C'est un maximum qu'il est possible de réduire à 1 ou 2 minutes sauf pour les solutions diluées.
- de la qualité de la jonction liquide. Des variations de la concentration du KNO_3 (qu'il est difficile de garder saturé en permanence) amènent des changements de lecture. Il est évident que si on utilise comme électrode de référence une électrode au calomel sans pont KNO_3 , les valeurs trouvées seront différentes (cf. tableau ci-dessous).

FIG 1. Étalonnage de l'Électrode spécifique Radiometer Sodium G 502 Mai-Juillet 1979



Conc. en	2 M	2 M	2 M	2 M	2 M	2 M
NaCl	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	
avec pont						
KNO ₃	-93	-55	-1	+57	+114	+180
sans pont						
KNO ₃	-93	-80	-25	+35	+91	+160

- du vieillissement de l'électrode. Les essais ont été étalés sur environ 3 mois durant lesquels l'électrode a été conservée dans une solution de NaCl 0,1 M. De légères variations ont été notées mais il est difficile de savoir si elles proviennent de l'électrode spécifique ou de l'électrode calomel. On donne deux courbes d'étalonnage, l'une pour le premier mois d'utilisation, l'autre pour les deux mois suivants, (fig. N° 1)

b) Influence du pH - Le constructeur indique que le pH du milieu doit être supérieur ou égal à $pNa + 3$. Nous avons porté à $pH = 3$ la gamme étalon (initialement à $pH = 7$), par addition d'acide sulfurique N/100, et constaté que la lecture est possible dès la concentration $10^{-1}M$ soit $pNa = 1$. Elle est donc, à fortiori, faisable si $pNa \leq 0$ comme l'indique le constructeur. A $pH = 5$, les valeurs sont interprétables même pour des $pNa > 2$. Elles le sont si $pH \geq 7$ comme des essais à $pH = 10$ (addition d'ammoniaque) l'ont montré. Mieux les solutions à $pH = 3$ ramenées à $pH = 7$ par addition d'ammoniaque redonnent les potentiels initiaux (colonne 7 bis). Le sulfate d'ammonium n'interfère donc pas à cette concentration ($10^{-3} M$).

Le tableau suivant, qui regroupe les résultats, montre que si une détermination est possible pour toute la gamme à partir de $pH = 5$, les valeurs ne sont pas exactement les mêmes aux différents pH. Il est donc prudent d'amener les échantillons inconnus et la gamme à des pH voisins.

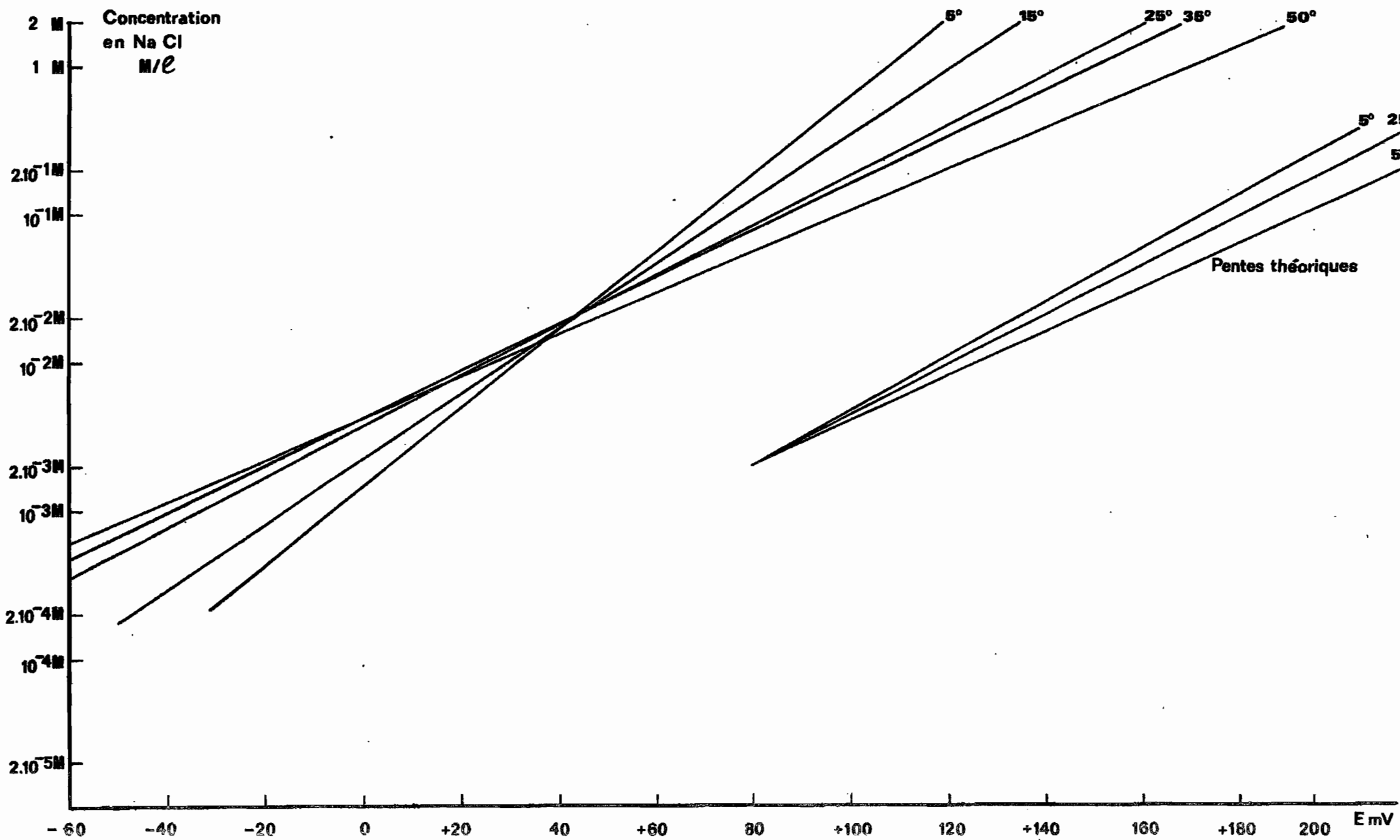
Concent. Na Cl	pNa	pH = 3	pH = 5	pH = 7	pH = 7 bis	pH = 10
2M	0	174 mV	170	180	180	177
M	0	147	150	159	157	156
$2M \cdot 10^{-1}$		112	110	114	110	110
$M \cdot 10^{-1}$	1	97	90	97	90	91
$2M \cdot 10^{-2}$		75	55	57	55	57
$M \cdot 10^{-2}$	2	67	40	39	40	41
$2M \cdot 10^{-3}$		55	0	- 1	0	0
$M \cdot 10^{-3}$	3	53	- 25	- 16	- 20	- 22
$2M \cdot 10^{-4}$		50	- 62	- 55	- 60	- 58
$M \cdot 10^{-4}$	4	47	- 80	- 69	- 70	- 75
		Non valable				Limite constructeur

c) Influence de la température. Les échantillons sont refroidis à 5° C et la différence de potentiel est suivie au fur et à mesure de l'élévation de la température jusqu'à 50°C. On obtient une série de courbes de pentes différentes. On constate qu'à 25°C la pente correspond à la théorie (59 mV par unité de pNa) ; ceci est encore valable à 50°, mais l'écart est plus grand à 5°. (Voir courbes fig. n°2).

d) Interférence d'autres éléments. Cette électrode sera utilisée dans des milieux contenant essentiellement, à côté du NaCl, les ions $SO_4^{=}$, Mg^{++} et Ca^{++} . On ajoute à chaque point de gamme du $MgSO_4$ jusqu'à une concentration de 200 mé/l. On observe une légère diminution des potentiels. Le constructeur conseille l'utilisation de $Ca(NO_3)_2$ comme tampon ionique lors de mesures dans des solutions de force ionique élevée. On constate que la courbe n'est pas modifiée par la présence de 1000 mé/l de $Ca(NO_3)_2$ sauf pour les concentrations $\leq M \cdot 10^{-3}$ en sodium. Cette addition provoque la précipitation de sulfate de calcium.

	2M	M	$2M \cdot 10^{-1}$	$M \cdot 10^{-1}$	$2M \cdot 10^{-2}$	$M \cdot 10^{-2}$	$2M \cdot 10^{-3}$	$M \cdot 10^{-3}$	$2M \cdot 10^{-4}$	$M \cdot 10^{-4}$	$2M \cdot 10^{-5}$
Gamme pure	180 ^{mV}	159	114	97	57	39	- 1	- 16	- 55	- 69	- 91
Avec 200 mé/l $MgSO_4$	181	159	112	96	52	36	- 9	- 24	- 60	- 75	- 93
Avec 1000 mé/l $Ca(NO_3)_2$	182	159	112	99	56	39	- 2	- 11	- 26	- 30	- 35

FIG 2. Courbes d'étalonnage Schématisées, Electrode Radiometer Sodium G 502, en fonction de la température



e) Gourbe d'étalonnage. Au cours de ce travail, étalé sur 3 mois la gamme étalon a été passée une quarantaine de fois. Comme indiqué plus haut nous avons retrouvé les caractéristiques données par le constructeur de l'électrode sodium :

mesure possible entre 0 et 4 pNa (à la limite 5) pour des
 $\text{pH} \geq \text{pNa} + 3$, à une température comprise entre 10 et 60°C
 et un temps de réponse de 1 à 3 minutes.

Par contre, la reproductibilité est liée à la composition du pont de l'électrode de référence (en particulier à la concentration en KNO_3) qui nous a paru responsable des variations des signaux dans le temps. Nous obtenons en travaillant entre 24 et 27° et aux pH autorisés, les tableaux et courbes suivantes :

I - 1er mois d'utilisation

Concent., NaCl	N	f	F	\bar{x}	v	s
2 M	7	165 mV	170 mV	167 mV	7	2,6
M	7	140	150	145	22	4,7
$2M \cdot 10^{-1}$	7	100	105	102	7	2,6
$M \cdot 10^{-1}$	7	80	90	84	24	4,9
$2M \cdot 10^{-2}$	7	45	50	47	7	2,6
$M \cdot 10^{-2}$	7	25	37	30	25	5,0
$2M \cdot 10^{-3}$	7	11	+ 2	- 5	25	5,0
$M \cdot 10^{-3}$	6	- 30	- 15	- 23	37	6,0
$2M \cdot 10^{-4}$	6	- 70	- 50	- 58	57	7,5
$M \cdot 10^{-4}$	6	- 80	- 70	- 74	29	5,4
$2M \cdot 10^{-5}$	6	- 80	-100	- 91	64	8,0

II - 2ème et 3ème mois d'utilisation

Conc. NaCl	N	f	F	\bar{x}	v	s
2 M	17	178 mV	182 mV	180 mV	1	1,0
M	17	157	161	159	1	1,0
$2M \cdot 10^{-1}$	17	110	118	114	6	2,4
$M \cdot 10^{-1}$	17	90	100	97	9	3,0
$2M \cdot 10^{-2}$	17	51	60	57	8	2,8
$M \cdot 10^{-2}$	17	33	43	39	5	2,2
$2M \cdot 10^{-3}$	17	- 10	+ 2	- 1	16	4,0
$M \cdot 10^{-3}$	17	- 22	- 11	- 16	13	3,6
$2M \cdot 10^{-4}$	17	- 61	- 49	- 55	13	4,2
$M \cdot 10^{-4}$	17	- 75	- 62	- 69	13	3,6
$2M \cdot 10^{-5}$	17	-100	- 80	- 91	38	6,2

Où N = nombre de déterminations

f = valeur la plus faible

F = valeur la plus forte

$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ = moyenne arithmétique

$v = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$ = variance

$s = \sqrt{v}$ = écart - type

f) Conclusions. L'électrode utilisée correspond aux spécifications du constructeur. Les courbes d'étalonnage peuvent cependant varier dans le temps, essentiellement à cause de la stabilité du pont de liaison de l'électrode de référence. Il est donc utile de vérifier cette courbe avant d'effectuer une série de mesures. Cela est automatiquement fait lorsqu'on encadre la mesure par deux points de la gamme comme recommandé pour le potentiomètre ORION 407 A. Il est de plus conseillé d'amener la gamme à une force ionique et à un pH voisins de ceux des solutions inconnues.

II - COMPARAISON ELECTRODE SPECIFIQUE/EMISSION DE FLAMME.

Le sodium est déterminé sur des échantillons d'eaux et des extraits aqueux de sols :

- par l'électrode spécifique. Une mesure directe du potentiel est faite ce qui permet de connaître l'ordre de grandeur du sodium présent. Une mesure plus précise est alors obtenue sur l'échelle étalée du potentiomètre en encadrant l'inconnue par deux points de la gamme selon la technique indiquée par le fabricant.

Même en regroupant des échantillons de concentrations voisines, cette mesure est assez longue à cause du temps de stabilisation de l'appareil. Le réglage du potentiomètre sur les deux étalons par approches successives et la mesure elle-même nécessitent entre 5 et 10 minutes.

- par émission de flamme sur le spectrophotomètre IL 151. Des dilutions sont en général nécessaires pour rester dans les limites de la gamme. Elles prennent du temps mais servent aux dosages d'autres éléments (Mg⁺⁺, Cl⁻, etc...) ; elles peuvent aussi amener des erreurs. Toutefois, les valeurs données venant d'analyses de routine ont été contrôlées et satisfont à la balance ionique.

TABLEAUX DE COMPARAISON DES MESURES PAR ELECTRODE SPECIFIQUE ET PAR EMISSION DE FLAMME

mV	(1)	(2)	(3)	(4)	mV	(1)	(2)	(3)	(4)	mV	(1)	(2)	(3)	(4)
32	0,55	0,46	0,62	-26 %	140	11	12	13	-8 %	171	38	33	28	+18 %
30	0,59	0,48	0,65	-26	149	16	14	22	-36	172	40	50	56	-11
18	1,0	1,0	1,2	-16	150	17	14	15	-7	175	45	37	35	+6
12	1,2	0,9	1,5	-40	150	17	20	23	-13					
					150	17	23	20	+15	180	55	68	85	-20
0	2,1	2,3	2,0	+15						190	80	69	78	-12
1	2,2	2,7	3,0	-10	151	18	22	23	-4	191	85	84	85	-1
10	3,2	3,8	4,5	-15	152	18	17	22	-23					
10	3,2	3,5	4,6	-24	155	20	18	17	+6	1105	140	132	220	-40
12	3,5	4,5	5,5	-18	158	23	19	26	-27	1111	170	168	225	-25
19	4,8	5,5	5,6	-2						1117	220	190	260	-27
					160	25	33	31	+6	1117	220	209	260	-20
20	5,0	4,8	4,9	-2	160	25	20	20	0					
20	5,0	5,3	6,5	-18	161	26	22	19	+16	1120	240	242	300	-19
20	5,1	5,1	6,0	-15	162	27	23	21	+10	1120	240	250	320	-22
23	5,7	5,9	7,0	-16	164	28	26	26	0	1125	290	280	225	+24
24	6,0	6,2	8,5	-27	165	30	27	24	+13	1128	320	320	380	-16
30	7,5	9,0	11,2	-20	169	35	30	24	+25					
35	9,2	10	11	-9						1151	750	760	780	-3
					170	37	33	36	-8	1153	800	820	850	-4

mV : Il s'agit d'une lecture rapide pour situer l'ordre de grandeur et choisir comment encadrer la mesure, sans attendre nécessairement la stabilisation du potentiomètre.

(1) : Valeur déduite de la lecture précédente à partir de la courbe d'étalonnage donc approximative.

(2) : Valeur obtenue en encadrant l'inconnue entre deux points de gamme.

(3) : Valeur obtenue par photométrie de flamme.

(4) : Pourcentage d'erreur = $\frac{(2) - (3)}{(3)} \times 100$

L'électrode spécifique donne un résultat en général plus faible que la photométrie ; la moyenne des erreurs est décalée de - 10 % avec un écart-type de ± 15 %.

La concentration systématiquement trop faible de 10 % correspond à une lecture systématiquement trop faible du potentiel de 3 mV environ. Ce décalage peut venir de ce que les solutions analysées sont complexes et qu'il n'en est pas tenu compte avec les solutions étalons pures (voir paragraphe I - d).

Quant à l'erreur de ± 15 %, soit une lecture à ± 4 mV, elle correspond à la moyenne des écarts-type trouvés lors de l'établissement de la courbe étalon (paragraphe I - e).

En conclusion, comme l'étude précédente pouvait le laisser supposer, l'électrode spécifique permet de doser le sodium avec une erreur de ± 15 % due aux limites de reproductibilité de l'électrode. Il apparaît une erreur systématique qu'on peut attribuer à la force ionique du milieu ; il faudrait corriger la gamme par addition de $MgSO_4$ ou de $Ca(NO_3)_2$.

Si on se rappelle que la stabilisation du potentiomètre est longue, cette technique sera réservée aux cas où une précision moyenne est suffisante et surtout lorsque les méthodes photométriques ne sont pas aisément applicables. C'est le cas sur le terrain.

III. MESURES DIRECTES DANS LE SOL

La détermination directe de la quantité de sodium dans un sol par cette technique en mettant simplement en contact l'électrode avec le milieu est certes une méthode séduisante ; elle permettrait en évitant l'extraction préalable des sels par l'eau, quelque peu artificielle, une meilleure représentation de la quantité de sodium réellement présente dans la solution du sol. Cette technique associée à une chaîne de mesure automatique en continu et "in situ" telle que celles que nous avons réalisées LOYER - SUSINI 1978 et LOYER - ZOGBI 1980 permettrait de suivre, sans destruction du milieu, l'évolution du sodium dans la solution du sol. Un certain nombre de difficultés se présentent :

- nécessité d'une liaison électrique entre l'électrode spécifique, l'électrode de référence, et le sol, c'est-à-dire une humidité suffisante pour assurer le contact électrique;
- mesure simultanée de la température
- signification du signal donné pour le sol ; en effet le potentiel lu par l'électrode est uniquement affecté par le sodium sous forme ionique ; il est proportionnel à l'activité du sodium dans la solution du sol ; mais à quoi cette activité, ramenée à un poids de sol donné, correspond-elle pour une humidité, donc un rapport sol-solution variable ?

a) Essais au laboratoire

L'essai suivant a été fait : 50 ml de solution, 10^{-2} Mole/litre de NaCl, ont été introduits dans un bécher, les électrodes mises en place, et la lecture faite, soit 39 mV. On ajoute alors du sable lavé et séché à 105° . Le sable absorbe progressivement le liquide qui a totalement disparu pour une addition de 225 g de sable. L'indication du potentiomètre est restée constante et le reste dans le temps (48 heures).

Déplaçons l'électrode de référence. Le signal est stable tant que le contact avec le sol humide reste bon. Mêmes constatations pour l'électrode de mesure. On prélève le sol le plus humide, au fond du bécher, et on mesure son humidité : 20 %. Elle n'est plus que de 11 % en haut du bécher.

Les deux premières lectures du potentiel (39 mV) sont identiques à la lecture de la solution sans sable. Dans le premier cas on a, dans 100 g de sol, 20 g d'eau à 10^{-2} M

de sodium par litre, soit : $\frac{20 \times 23 \times 1\ 000}{100 \times 1\ 000} = 4,6$ mg de Na.

Dans le deuxième cas, on a : $\frac{11 \times 23 \times 1\ 000}{100 \times 1\ 000} = 2,5$ mg de Na dans 100 g de sol.

Ainsi la lecture directe n'est pas rapportable à l'unité de poids de sol que si la mesure de l'humidité est faite simultanément, à condition, naturellement, que cette humidité soit suffisante pour permettre la fermeture du circuit électrique et la mise en solution sous forme ionique des éléments dosés.

b) Essais directement sur le terrain

Deux types d'essais ont été effectués "in situ" avec diverses électrodes spécifiques du sodium. L'un en TUNISIE sur un sol hydromorphe soumis à un engorgement saisonnier (humidité voisine de la saturation) ; l'autre au SENEGAL sur un sol de rizière totalement submergé. Dans les deux cas, l'électrode était installée directement dans le sol et l'enregistrement des données automatiques.

1°/ Essais sur sols à humidité proche de la saturation

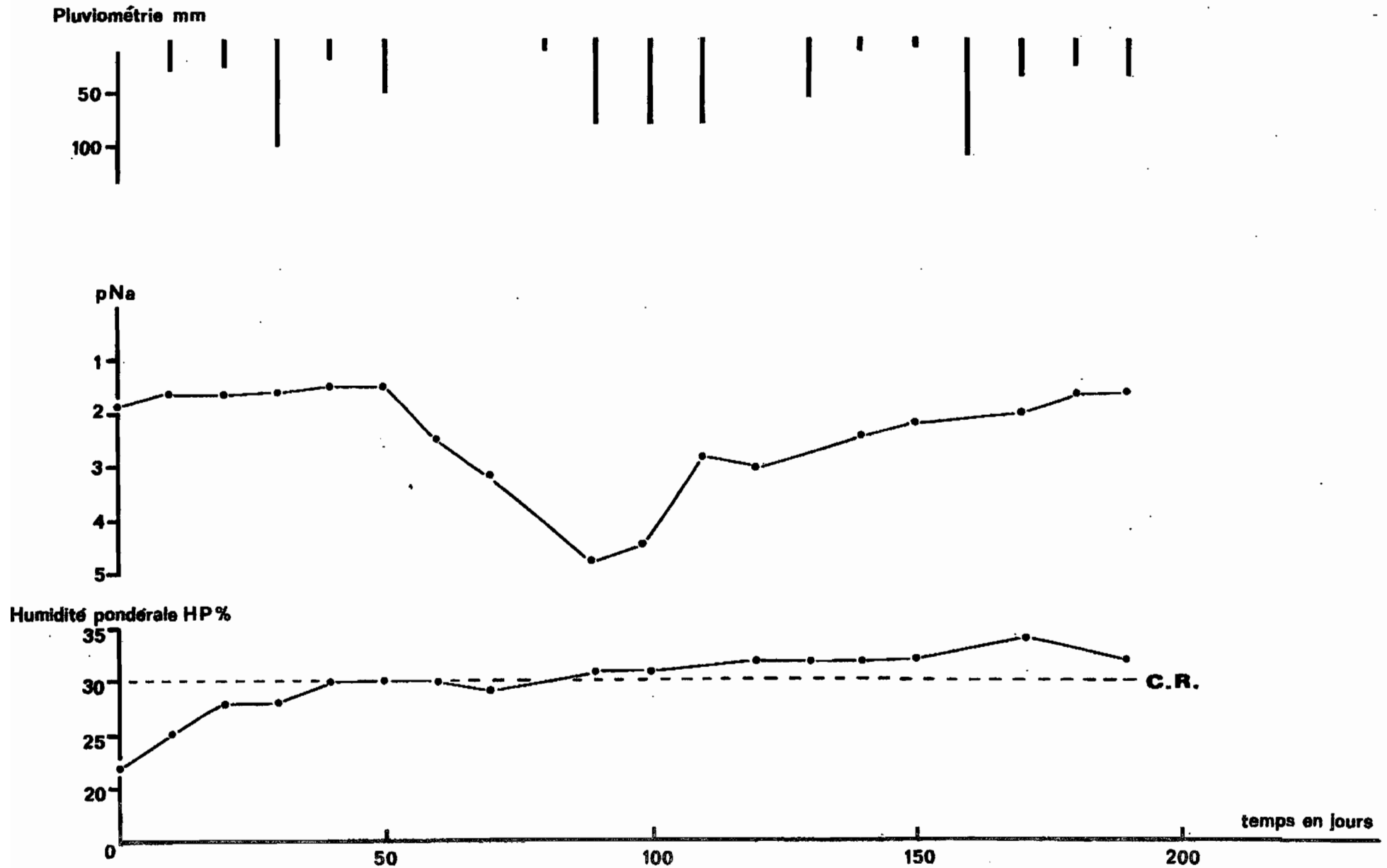
Ils ont été conduits en TUNISIE septentrionale de février 1977 à mai 1978 sur un sol lessivé hydromorphe à gley de profondeur, affecté par des manifestations de salinité liés à la nature des argiles originelles ; la conductivité de l'extrait de saturation étant de l'ordre de 7 mmhos/cm en profondeur. L'évolution du profil hydrique de ce sol était simultanément suivi à l'aide d'un humidimètre à neutrons par l'intermédiaire d'un tube fiché verticalement et très proche des capteurs de sodium.

Une première électrode spécifique a été installée dans l'horizon à gley profond situé à 180 cm pratiquement toujours saturé en eau et dont le pH de l'extrait saturé était de 4,5 et le taux de sodium de cet extrait de l'ordre de 10 à 50 mé/l. Dans cet essai, les limites imposées par le constructeur pour cette marque d'électrode, $\text{pH} - \text{pNa} > 3$, ont fait que l'interférence des ions H^+ a masqué les ions sodium et l'électrode a seulement lu les variations de pH de cet horizon.

Une seconde électrode spécifique en verre a été installée dans un domaine de pH suffisamment élevé pour que sa réponse soit correcte, c'est-à-dire dans l'horizon A₂/B situé à 40 cm de profondeur du même sol hydromorphe lessivé et dont les caractéristiques étaient les suivantes :

- pH de l'extrait de saturation légèrement supérieur à 6,
- taux de sodium du même extrait oscillant entre 1 et 10 mé/l, soit $3 < \text{pH} - \text{pNa} < 4$.

**FIG 3. Évolution du Sodium dans la solution du sol BVNG à - 45 cm
du 27.10.77 au 8.5.80 (Tunisie)**



Les mesures de sodium enregistrées du 26/10/1977 au 9/5/1978 montrent l'évolution suivante (cf. courbe fig. N° 3).

- Pendant une première phase (27/10 au 16/12) qui correspond à une saison automnale relativement sèche (175 mm de pluies cumulées), le taux de sodium dans la solution du sol s'est maintenu autour de 10 mé/l soit pour 25 % d'humidité pondérale, 0,25 mé/100 g de sol, présentant une légère augmentation correspondant sans doute à une dilution ; corrélativement en effet l'humidité pondérale du milieu est passée de 22 à 30 %. Ce dernier chiffre correspond sensiblement à l'humidité équivalente à la capacité de rétention.
- La seconde phase (du 16/12 au 26/1) à partir de 175 mm de pluies cumulées tombées sur le sol montre une nette diminution du sodium dans la solution du sol qui tombe de 10 à 0,1 puis 0,01 mé/l. (Ces derniers chiffres extrêmes sont discutables car situés en-dessous de la limite d'interférence des ions H^+). Corrélativement l'humidité du sol s'est maintenue légèrement au-dessus de la capacité de rétention, ce qui a permis une phase de lessivage des ions sodium.
- La troisième partie de la courbe qui présente une remontée du sodium est plus délicate à interpréter : elle pourrait correspondre à un apport latéral de sodium par les eaux de drainage oblique de la nappe perchée venant de l'amont du versant et due aux fortes pluies d'hiver. L'humidité, toujours supérieure à la capacité de rétention pendant cette période, irait dans le sens de cette interprétation.

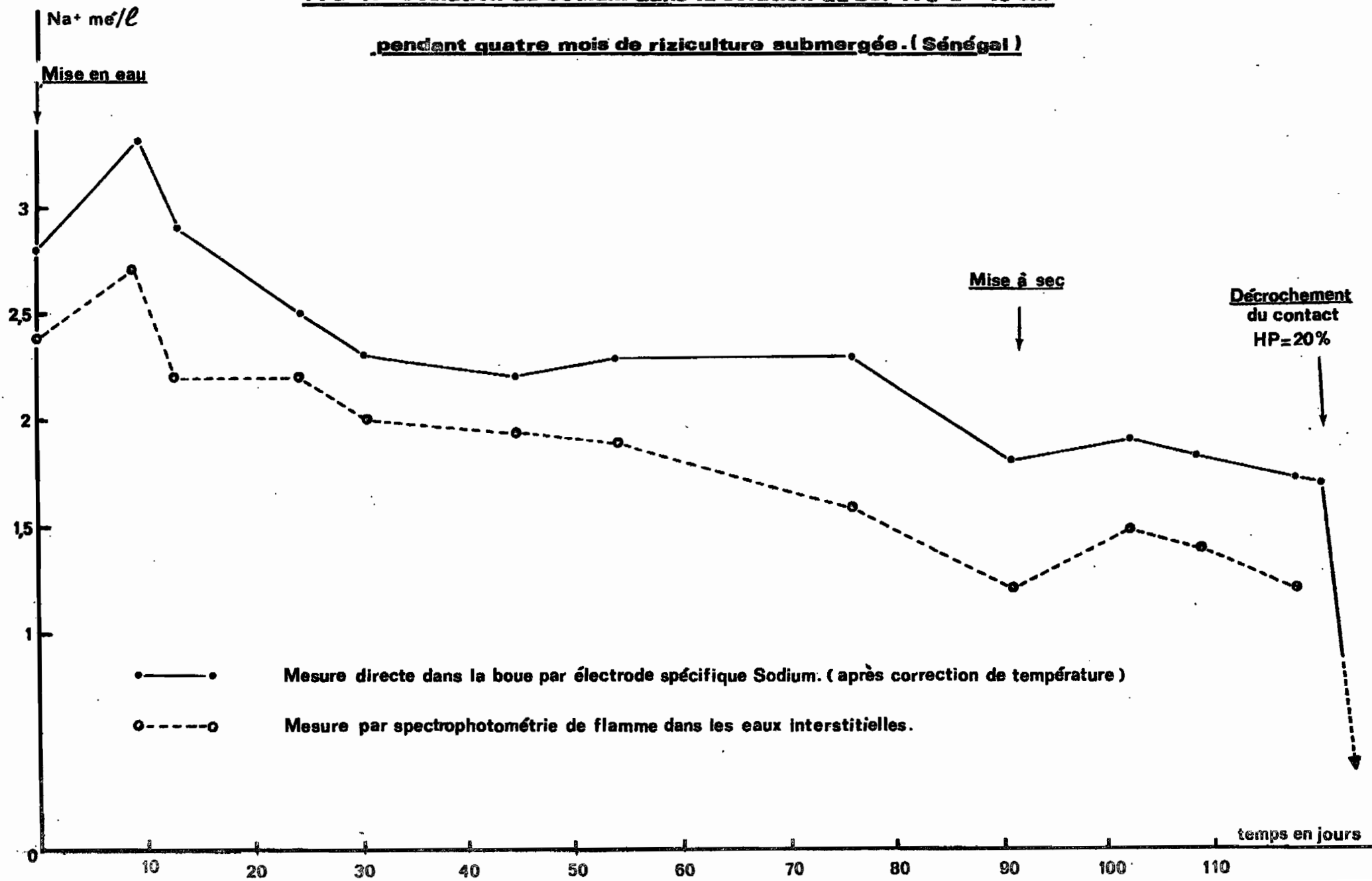
c) Essais effectués sur sols submergés

Une deuxième série d'essais a été effectuée au SENEGAL dans des conditions hydriques totalement différentes puisqu'il s'agissait de suivre l'évolution du sodium dans le cas d'un sol de rizière expérimentale en régime de submersion permanente pendant les 4 mois de la riziculture (12/7 au 22/10/1979). L'électrode a été implantée verticalement dans le sol, à -10 cm dans la zone d'exploitation racinaire, et les mesures enregistrées par centrale automatique. Parallèlement des prélèvements ont pu ici être effectués régulièrement à ce même niveau pour dosage dans les eaux interstitielles par spectrophotométrie de flamme.

Les principales caractéristiques du milieu sont :

- conductivité : ES. 1 850 mhos/cm E 1/5 280 mhos/cm
- pH : ES. 6,3 E 1/5 6,3

**FIG 4. Évolution du Sodium dans la solution du Sol Ti 3 à -10 cm
pendant quatre mois de riziculture submergée. (Sénégal)**



- Na⁺ : ES. 9,0 mé/1 E 1/5 1,60 mé/1
- Argile : 58 % .

Résultats :

Les courbes d'évolution du sodium (fig. N° 4), font apparaître un décrochement entre la mesure directe faite "in situ" dans la boue par électrode spécifique et celle effectuée sur les eaux interstitielles par spectrophotométrie après centrifugation. Le sens de l'évolution des deux courbes est néanmoins parallèle et montre, après un phénomène de mise en équilibre dû probablement à la mise en solution du sodium lors de la mise en eau, une diminution régulière du sodium lessivé de la surface vers la profondeur par les eaux de percolation et éliminé à la vidange.

Discussion des résultats :

Nous avons cherché à expliquer la différence entre les deux courbes par l'état du milieu dans lequel sont faites les mesures ; en effet la mesure directe est faite dans la boue, la mesure par spectrophotométrie est faite dans les eaux interstitielles après extraction par centrifugation. Au laboratoire des mesures directes du sodium avec électrode spécifique ont été faites sur différents rapports sol/solution à deux niveaux :

- dans la suspension
- dans la boue déposée au fond du bécher.

Sur les extraits obtenus après centrifugation de ces mêmes mélanges, la mesure du sodium a été faite par spectrophotométrie et par électrode spécifique. Les résultats consignés dans le tableau ci-dessous font apparaître les remarques suivantes :

- 1) La mesure obtenue après immersion de l'électrode dans la boue est toujours légèrement supérieure à celle effectuée par immersion dans la suspension.
- 2) La mesure par électrode spécifique dans les extraits est toujours inférieure à celle faite par spectrophotométrie.
- 3) La mesure faite par électrode dans la boue est ici légèrement inférieure à celle effectuée dans les extraits par spectrophotométrie contrairement à ce qui apparaît sur le terrain.

Il semblerait donc que dans ce dernier cas, ce soit le mode de prélèvement de la boue qui pourrait être mis en cause pour expliquer la différence entre les deux courbes ; celui-ci, fait à la main, prélève une quantité d'eau de submersion de la rizière qui dilue la solution du sol par rapport à ce qu'elle est à -10 cm, là où est implantée l'électrode.

Rapports sol solution		Electrode spécifique		Spectrophotométrie	
		Na ⁺ mé/1	Na ⁺ mé/100 g	Na ⁺ mé/1	Na ⁺ mé/100 g
1/50	boue	-	-		
	suspension	0,04	0,25		
	extrait	0,33	1,65	0,44	2,2
1/10	boue	-	-		
	suspension	0,8	0,8		
	extrait	0,56	0,56	1,1	1,1
1/5	boue	1,4	0,7		
	suspension	0,8	0,4		
	extrait	1,0	0,5	1,7	0,85
1/3	boue	1,7	0,51		
	suspension	0,8	0,24		
	extrait	1,45	0,43	2,4	0,72
1/2	boue	3,0	0,6		
	suspension	1,4	0,28		
	extrait	2,1	0,42	3,2	0,64
1/1	boue	3,8	0,38		
	suspension	1,7	0,17		
	extrait	2,7	0,27	5,3	0,53
ES. 54 %	boue	6,0	0,32		
	suspension	-	-		
	extrait	5,8	0,31	8,5	0,46

Tableau de comparaison des mesures du sodium dans la boue, la suspension et l'extrait du sol.

La quantité de sodium dissoute dépend du rapport sol/eau ; elle augmente avec la dilution. Remarquons que dans l'essai de laboratoire précédent, les mélanges sol + solution n'ont pas été agités mécaniquement avant l'extraction, mais seulement mis en contact pour se rapprocher des conditions naturelles de la riziculture, ceci expliquerait que la quantité de sodium dissoute n'atteint pas de palier, mais montre une progression croissante avec la dilution. La première partie de la courbe n° 4, montre également que dans l'expérimentation de terrain la mise en solution "complète" du sodium "in situ" n'intervient qu'au bout d'une dizaine de jours.

A quoi correspond la solution du sol dans le cas des rizières submergées ? La valeur de ce rapport sol/solution à une profondeur de -10 cm est difficile à appréhender ; afin de tenter de le préciser, nous avons comparé les résultats obtenus dans le même type d'essai que le précédent mais en effectuant la dilution avec l'eau d'irrigation (eau de ville), à ceux obtenus in situ sur le même sol, en début de submersion (cf tableau ci-dessous) :

Report	1/5	1/3	1/2	1/1	ES.
sol/eau					
Na ⁺ mé/l	3,0	3,8	4,8	8,0	8,0

Par la mesure à l'électrode spécifique, les 2,8 à 3,3 mé/l de sodium mesurés in situ dans la boue en début de campagne, sont sensiblement comparables au résultat obtenu sur un rapport 1/5 ce qui ramené à l'unité de poids donne une fourchette comprise entre 1,4 et 1,6 mé/100 g de sol. (A titre de comparaison, l'extrait 1/5 du même sol effectué classiquement au laboratoire donne 1,6 mé/l de sodium, soit 0,8 mé/100 g de sol).

L'appréhension de ce rapport sol/solution est une des difficultés de la méthode.

d) Influence de différents facteurs sur la mesure

1°/ Facteurs physico-chimiques :

- Le pH : nous avons vu l'erreur commise dans la première expérimentation avec un sol de pH trop bas.

La concentration : dans le domaine de concentration où nous avons opéré (*), de solutions électrolytiques très diluées, la réponse de l'électrode suit la loi de NERNST et la courbe d'étalonnage varie de façon linéaire. Le coefficient d'activité tend vers 1, et activité et concentration peuvent être confondues. (cf. tableau ci-dessous)

Conc. en NaCl Mole/l ⁻¹	Activité de l'ion Na ⁺ mole/l ⁻¹
10 ⁻¹	0,764 . 10 ⁻¹
10 ⁻²	0,900 . 10 ⁻²
10 ⁻³	0,965 . 10 ⁻³
10 ⁻⁴	(*) 10 ⁻⁴
10 ⁻⁵	10 ⁻⁵

Dans ce domaine le coefficient d'activité est le même dans toutes les solutions pour lesquelles la force ionique est voisine. On peut considérer que dans les expérimentations que nous avons effectuées, les eaux du sol ne subissent que des variations légères, en particulier l'eau de ville utilisée pour l'irrigation du riz, dont la force ionique reste pratiquement constante et très faible tout au long de l'année : F₁ = 0,010

	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	CO ₃ H ⁻	SO ₄ ⁼	Cl ⁻
ppm	25,3	5,5	10,8	40,0	115,9	62,4	35,5
Molalité	0,0011	0,0014	0,00084	0,0020	0,00115	0,00129	0,00102

- Analyse de l'eau de ville de Dakar.

Les quelques analyses effectuées sur la nappe perchée à écoulement latéral du sol hydromorphe du Tunisie montrent une variation de force ionique entre 0,04 à 0,05 selon la saison.

L'humidité du sol : en dehors du fait que l'humidité du milieu doit être connue si on veut rapporter la mesure à une unité de poids, celle-ci doit en outre être suffisante pour assurer le contact électrique. Dans l'expérience sur sols de TUNISIE, en milieu naturel, nous avons des données sur l'humidité minimale à partir de laquelle le contact électrique "décroché" pour une électrode de pH en verre : les deux décrochements observés en juillet 1977 et octobre 1977 ont eu lieu à des humidités pondérales respectives de 21,8 % et 20,6 % .

Dans l'expérimentation sur rizières, le sol a été ^{mis} à sec au stade de maturation du riz et nous avons suivi l'évolution de l'humidité jusqu'au décrochement du contact de l'électrode sodium qui est intervenu à 20 % (H.P.).

Ces chiffres sont du même ordre de grandeur et semblent valables pour des sols très argileux (50 à 60 % d'argile) dans lesquels le défaut de liaison électrique est sans doute dû à des phénomènes de rétraction.

2°/ Influence des facteurs techniques

Etat et comportement des électrodes :

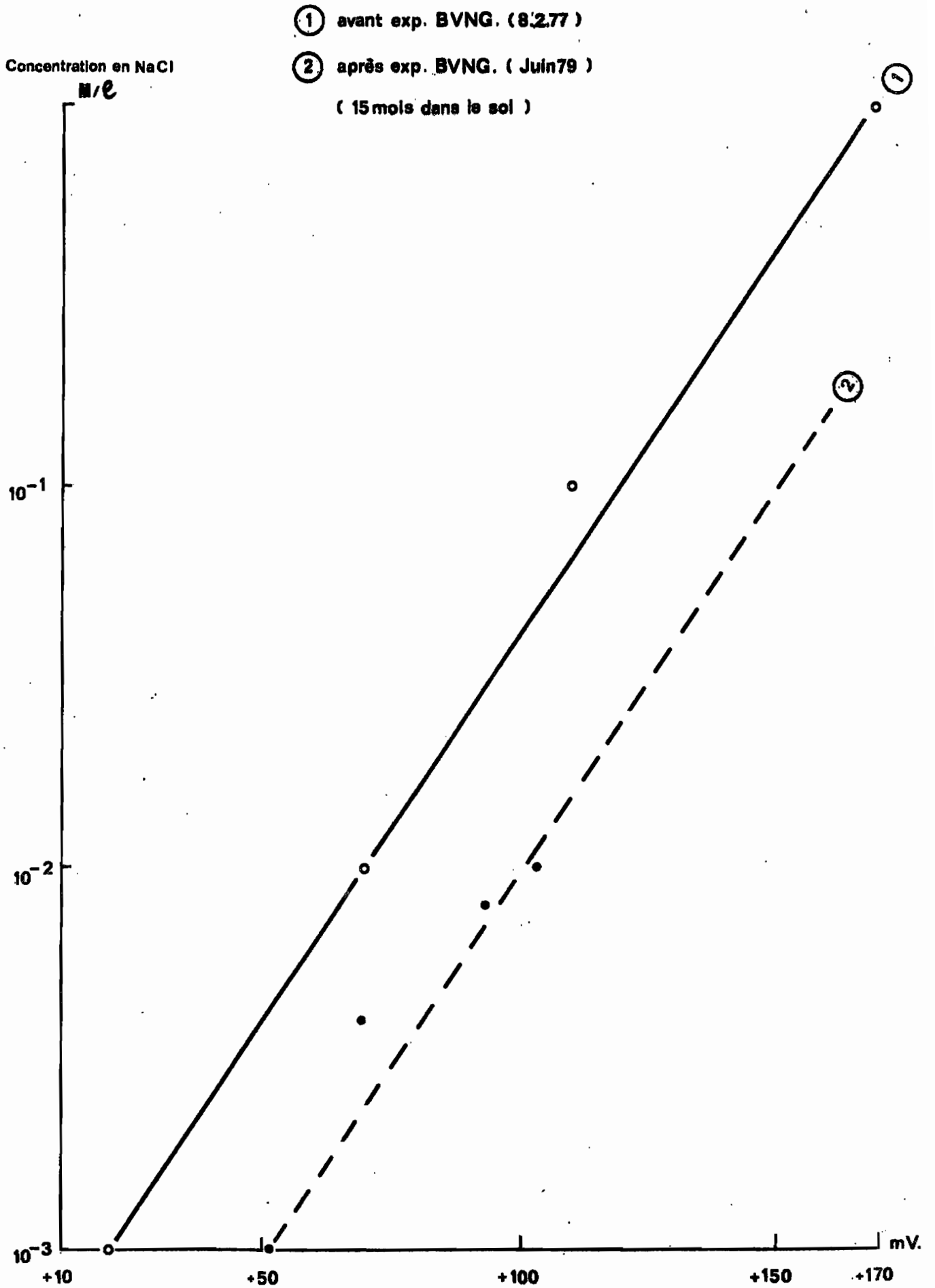
Notre premier souci a été de vérifier l'état de ces capteurs après un séjour[±] prolongé dans le sol. Un des points très délicats à maîtriser dans ce genre de mesure est la parfaite étanchéité que doivent présenter les liaisons électriques des capteurs jusqu'à l'appareil de mesure (cf. LOYER-ZOGBI-SUSINI).

Le comportement même des électrodes ne peut être testé qu'à la fin de l'opération après déterrage et contrôle de leur réponse par comparaison aux courbes d'étalonnage initiales :

- L'électrode METHROM implantée dans un milieu nettement acide a séjourné 15 mois dans le sol (février 1977 à mai 1978) ; testée par J. SUSINI, "elle donne sensiblement 52 mV/pNa, ce qui est très correct ; cependant il faut remarquer que cette électrode est devenue inerte pour les faibles valeurs, 1 mé/l ; l'équilibre (95 %) n'est atteint qu'après 20 minutes mais les valeurs sont reproductibles." La courbe d'étalonnage finale présente une nette dérive par rapport à l'initiale (de 10^{-2} à 4.10^{-2} M/l, soit de 10 à 40 mé/l, (cf. courbe fig. n° 5).
- L'électrode RADIOMETER G 502 Na a séjourné pendant 4 mois dans le sol de rizière inondé ; contrôlée en fin de campagne par rapport aux solutions étalons, elle montre une légère dérive dans le même sens que dans le cas précédent mais moins importante ; la pente de la courbe d'étalonnage finale restant dans les deux cas identique à l'initiale (cf. fig. n° 6).

FIG 5. Courbes d'étalonnage Electrode spécifique du Sodium. METHROM (Tunisie)

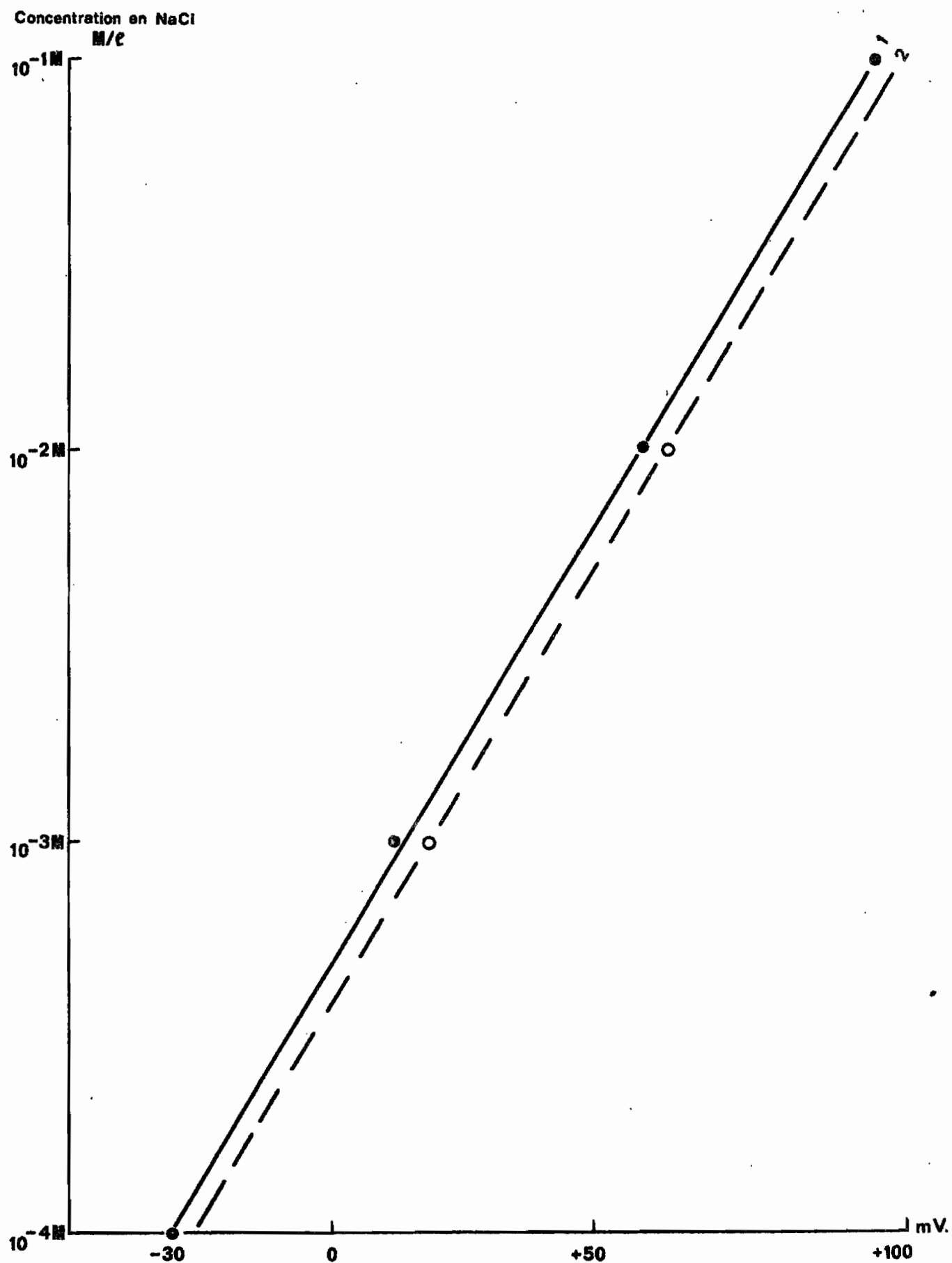
(Réf Calomel-KCl saturé)



**FIG 6. Courbes d'étalonnage : Electrode spécifique Sodium (Radiometer G 502 Na)
(Réf Calomel - KCl saturé)**

① avant séjour dans le sol (Dakar - Juillet 1979)

② après séjour dans le sol (Dakar - Nov. 1979)



Deux points semblent importants à souligner dans ce comportement :

- une légère inertie de réponse aux faibles concentrations en sodium ; ceci ne devrait pas être gênant pour les mesures en continu où l'électrode est en permanence en contact avec son milieu ; ne subissant pas de variations brutales, elle atteint presque instantanément son équilibre. Nous n'avons pas constaté sur les enregistrements, de phase de mise en équilibre supérieure à 1 ou 2 minutes.
- La dérive des courbes de réponse qui paraît proportionnelle à la durée du séjour dans le sol est par contre beaucoup plus gênante ; dans les deux cas expérimentés, elle conduit à une sous-estimation du sodium réellement présent dans la solution du sol.

Dans tous les cas nous avons vérifié que la longueur des câbles (2 à 12 mètres), et l'écartement de l'électrode de mesure par rapport à sa référence n'influençaient pas les mesures. Pour les trois marques d'électrodes de verre testées (METHROM, TACUSSEL, RADIOMETER), aucune différence liée à la marque n'est apparue. La situation de la solution de liaison KCl a également été contrôlée en fin de campagne ; c'est un point très important à surveiller dans une expérimentation en continue de longue durée, afin de conserver un potentiel de référence constant (cf. tableau ci-dessous).

KCl t° C	0,1N	Sat
18°	338,0 ^{mV}	250,9
25°	337,1	245,8

Variations des potentiels de référence de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode d'hydrogène.

CONCLUSION

Les tests effectués sur l'électrode spécifique RADIOMETER Sodium G 502 avec des solutions aqueuses de concentration en sodium de $2 \cdot 10^{-5} M$ à $2M$, ont permis de se familiariser avec cette technique et de mieux définir les limites de cette électrode.

La comparaison, entre des mesures faites ainsi et des dosages par photométrie en émission de flamme sur des eaux et des extraits aqueux de sols, a montré une concordance à $\pm 15 \%$. Une erreur systématique d'environ $- 10 \%$ a été attribuée à la force ionique du milieu ; un tampon ionique devra être prévu.

Une telle électrode ne peut être utilisée directement dans un sol que si ce sol est suffisamment humide ($HP > 20 \%$ sur sol argileux) pour mettre le sel sous forme ionique et établir un bon contact électrique entre l'électrode de mesure et celle de référence. Les valeurs trouvées ne pourront être interprêtées que si la mesure de l'humidité est simultanément faite.

Dans les deux expériences de terrain l'électrode suit bien les variations du sodium dans le milieu. Les essais devront être néanmoins poursuivis pour contrôler la dérive des courbes d'étalonnage avec le temps et essayer d'y remédier.

B I B L I O G R A P H I E

- BAILEY P.L. : Analysis with ion-selective electrodes. HEYDEN, 1976.
- BERTHIER P. : Etude du contrôle en continu des ions chlorures et fluorures par électrodes ORION dans les eaux de surface ou souterraines. Analisis 1973-1974 - 2, n° 10-11.
- GARCIA J.M. et al. : Determinacion de sodio en aguas naturales mediante un electrodo selectivo. Voluntad Hidraulica XIV, n° 43, 1977.
- GARRELS R.M. - CHRIST C.L. : Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. GAUTHIER-VILLARS - PARIS 1967.
- KOVDA V.A. et al. : Experiment in the use of ion-selective electrodes in agrochemical soil investigations.
- LOYER J.Y. et SUSINI J. : Réalisation et utilisation d'un ensemble automatique pour la mesure en continu et "in situ" du pH, du Eh et du pNa du sol. cah. ORSTOM, série Pédol., vol XVI n° 4, 1978.
- LOYER J.Y. et ZOGBI R. : Réalisation d'une centrale de mesure et d'enregistrement automatique de certains paramètres du sol. 1980, ORSTOM DAKAR.
- RADIOMETER S.A. : Instructions for G 502 Na sodium electrode.
- SUSINI J. et ROUAULT M. : Essais d'utilisation en analyse des sols salés d'une électrode sensible aux ions sodium. cah. ORSTOM, série Pédol., vol X, n° 3, 1972.
- VESELY J.-WEISS D.-STULIK K. : Analysis with ion-selective electrodes. ELLIS HORWOOD, 1978.