

PALLIER Christophe
2^{ème} année IUT chimie
Université Montpellier II

Rapport de stage

Stage réalisé :
du 9 Avril au 14 Juin 1996
à
l'Orstom
département Milieux et Activité Agricole
Laboratoire d'étude du comportement des sols cultivés

Analyse des sols

Professeur responsable du stage :
M^{me} Pintard

Tuteur de stage :
M^r Pétard

Résumé

Etablissement d'accueil- service d'affectation: Orstom laboratoire d'étude du comportement des sols cultivés

Date du stage: du 9 Avril au 14 Juin 1996

Nom et prénom de l'étudiant: PALLIER Christophe

Nom du tuteur de stage: ^{Mr} Pétard

Objet du stage: Analyse des sols

Dans le cadre de l'**analyse des sols**, j'ai effectué de la **pHmètrie** (titrage, pH des sols), de l'**électrodialyse**, ainsi que l'étude du **pouvoir tampon** et de la **capacité d'échange** des sols.

Pour la **pHmètrie**, j'ai eu à faire face à des problèmes techniques que j'ai pu résoudre. En ce qui concerne l'**électrodialyse** j'ai participé au début de la recherche sur son application sur les sols avec la résolution des problèmes matériels. Ceci, étant résolu, il a fallu se montrer très vigilant dans les manipulations en ce qui concerne notamment la propreté et la qualité du matériel afin de pouvoir faire avancer la recherche et avoir des résultats exploitables. Enfin, le **pouvoir tampon** et la **capacité d'échange** des sols, m'a permis de déterminer des caractéristiques importantes du sol étudié.

Durant ce stage j'ai donc pu prendre conscience du fait qu'il faut travailler avec minutie, ainsi que de la propreté du matériel utilisé afin de limiter les pollutions qui peuvent gêner les analyses. Enfin, j'ai pu avoir un premier contact avec le monde de la recherche qui fut une expérience enrichissante pour moi.

Mots clés: analyse des sols, pHmètrie, électrodialyse, pouvoir tampon et capacité d'échange

Je tiens à remercier, Monsieur Pétard, responsable de mon stage ainsi que Monsieur De Noni, responsable du laboratoire dans lequel j'ai travaillé pendant dix semaines.

Je remercie aussi Christelle Orange avec qui j'ai travaillé durant mon stage. Je remercie également Mesdemoiselles Christel Hély, Tiphaine Chevalier et Anne-Lise Viala pour leur accueil ainsi que toute l'équipe du laboratoire d'étude du comportement des sols cultivés.

SOMMAIRE

	Page
Introduction-Présentation de l'Orstom	1
Analyse des sols	
I-pHmètrie	7
I-1 Définition	7
I-2 Facteurs influençant la mesure du pH	8
I-3 Méthode électrométrique avec électrode de verre	8
I-4 Problèmes rencontrés et solutions apportés	11
I-5 Dosages pHmétriques	12
I-6 PH des sols	13
II-Electrodialyse	17
II-1 Généralités sur l'électrodialyse	17
II-2 Potentiel et exclusion de Donnan	17
II-3 Les membranes	18
II-4 Les limites de l'électrodialyse	19
II-5 Application	20
II-6 Dispositif expérimental	20
II-7 Résultats expérimentaux	22
III-Capacité d'échange cationique et pouvoir tampon	29
III-1 Définition de la capacité d'échange	29
III-2 Détermination de la capacité d'échange	29
III-3 Définition du pouvoir tampon	29
IV-4 Utilité	30
IV-5 Résultat expérimentaux	30
IV-Conclusion	35
Annexe	
Incertitudes absolues sur la verrerie	I
Tableau périodique des éléments	II
Tableau des masses molaires	III
Quelques valeurs de pH	IV
Acronymes et Abréviations	V
Notion d'ICP	VI
Résultats de l'électrodialyse	XIV
Bibliographie	XXV

INTRODUCTION

J'ai effectué mon stage de deuxième année d'IUT chimie de Montpellier à l'Orstom qui est l'Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération. Pendant ces dix semaines, j'ai travaillé sur l'analyse des sols et, plus précisément sur la pHmètrie, l'électrodialyse, la capacité d'échange et le pouvoir tampon des sols. Avant de vous présenter mon travail, je vais vous présenter l'Orstom.

I - Présentation de l'Orstom :

L'Orstom est un établissement public à caractère scientifique et technique, placé sous la tutelle des ministres chargés de la recherche et de la coopération. Depuis déjà cinquante ans, il conduit des travaux de recherche sur les milieux intertropicaux qui sont devenus des références internationales.

Il propose également ses capacités de diagnostic et d'expertise aux organismes publics et privés français, étrangers ou internationaux.

Ces recherches sont conduites en coopération avec des institutions du Sud, en fonction de choix scientifiques et techniques associant partenaires français et étrangers. L'Orstom participe au renforcement des capacités scientifiques du Sud par la formation à la recherche et par des appuis scientifiques et techniques.

Les cinq départements pluridisciplinaires élaborent et mettent en oeuvre les programmes qui sont exécutés par des équipes relevant de 41 unités de recherche regroupées dans les départements suivants:

- * Terre, Océan, Atmosphère
- * Eaux Continentales
- * Milieux et Activité Agricole
- * Santé
- * Société, Urbanisation, Développement

L'interdisciplinarité thématique et méthodologique est la voie privilégiée de la recherche à l'Orstom.

Les sept commissions scientifiques évaluent régulièrement le déroulement des programmes et la carrière des chercheurs qui les exécutent. Elles regroupent plus de quarante disciplines sous leurs intitulés :

- * Géologie, géophysique

- * Hydrologie, pédologie
- * Hydrobiologie et océanographie
- * Sciences du monde végétal
- * Sciences biologiques et biochimiques appliquées à l'homme
- * Sciences sociales
- * Sciences de l'ingénieur et de la communication

II - Coopération scientifique :

Sur les 1500 chercheurs, ingénieurs et techniciens relevant des départements scientifiques de l'Orstom en 1992 :

- * 600 sont en affectation de longue durée en Afrique, en Amérique latine, en Asie et dans le Pacifique. les deux tiers d'entre eux sont accueillis dans des institutions de recherche du Sud, nationales, régionales ou internationales
- * 500 sont des techniciens originaires des pays du Sud
- * une centaine de chercheurs étrangers sont associés directement par contrat aux programmes de recherche de l'institut.

Grâce à un partenariat très actif avec des institutions scientifiques des pays du Nord et particulièrement sa participation à de grands programmes internationaux, l'Orstom permet la concentration de connaissances et de compétences sur les problématiques spécifiques de la recherche dans les régions chaudes.

Les chercheurs de l'Orstom assurent la formation de jeunes chercheurs français et étrangers, dans le cadre de programmes de recherche conduits sur le terrain et dans ses laboratoires ou ceux de ses partenaires, au Nord et au Sud:

- * en encadrant des allocataires de recherche, des titulaires de contrats formation insertion (150 par an)
- * en accueillant des stagiaires (300 par an)
- * en participant aux enseignements universitaires et à l'encadrement de thèses.

Le soutien aux communautés et aux réseaux scientifiques des pays du Sud est assuré d'abord par la réalisation en commun de programme de recherche mais aussi :

- * par le transfert aux autorités nationales et la transformation des centres Orstom d'Afrique sub-saharienne (Sénégal, Congo, Côte d'Ivoire, République Centre Africaine...)
- * par la création et la gestion en commun d'installations et de laboratoires nouveaux (Sénégal, Guinée, Congo...)
- * par la création et l'animation de réseaux scientifiques
- * par l'appui financier, technologique, documentaire et informatique aux chercheurs et aux institutions partenaires pour l'exécution de leurs

programmes (tel le réseau informatique intercontinental de l'Orstom "R.I.O").

III - Valorisation, transfert, information scientifique et technique :

L'Orstom met ses connaissances et ses savoirs faire sur les milieux et les sociétés du Sud au service des communautés scientifiques et des acteurs du développement et de la gestion de l'environnement.

L'Orstom intervient aussi à la demande des bureaux d'études, de responsables de projets, d'organismes nationaux ou internationaux (Banque Mondiale, O.M.S., F.A.O...) . Le Groupement d'Intérêt Economique "Hydroconsult International", créé en association avec Electricité de France, est l'instrument de ce type d'intervention dans le domaine de l'eau.

L'Orstom édite sept revues scientifiques et des collections ("Didactiques", "Colloques et Séminaires", "Etudes et thèses", "A travers champs") des synthèses thématiques ou régionales, des atlas réalisés par infocartographie ainsi qu'un catalogue de 600 titres, dont certains publiés avec des coéditeurs français ou étrangers.

Plus de la moitié des manifestations scientifiques soutenues par l'Orstom sont organisées avec ses partenaires du Sud et dans leurs pays. Elles permettent échanges et bilans des connaissances sur des thèmes ou des régions du monde tropical.

L'Orstom publie une revue de vulgarisation "Orstom actualités" diffusée à 8000 exemplaires quatre fois par an.

L'Orstom réalise des films (une soixantaine) et des documents sonores (cassettes, disques et disques compacts).

L'Orstom organise des conférences sur des thèmes d'actualité (aridité, biodiversité, secteur informel, systèmes de culture, paludisme, gestion des grands fleuves ...)

IV - L'Orstom en quelques chiffres :

budget : 1,1 milliard de francs français

effectifs : 2366 agents dont 830 chercheurs, ingénieurs et techniciens
dispositif : 40 implantations réparties dans une trentaine de pays

V - L'Orstom à Montpellier :

L'Orstom dispose à Montpellier de sa principale base scientifique en France.

Programmé en 1983 dans le cadre de la décentralisation et inscrit dans le premier contrat de plan Etat Région, ouvert en 1988, le centre de Montpellier a connu une croissance rapide de ses effectifs propres (de moins de 100 à plus de 300) et de stagiaires.

Dans le même temps, le centre a organisé ses principales fonctions : point d'appui scientifique pour les équipes et les programmes outre-mer, base logistique regroupant les équipements lourds, lieu d'accueil pour la formation à la recherche, centre de mémoire et de référence internationale, carrefour d'échanges et de rencontres...

Les collaborations avec la communauté scientifique régionale s'organisent à travers de multiples relations institutionnelles : partenariat d'Agropolis, laboratoires commun ou mixtes, réseaux et groupes thématiques, accueils croisés de chercheurs ou d'équipes, accueils de D.E.A ...

Par son double réseau de relations avec les établissements régionaux et avec les partenaires scientifiques du Sud, l'Orstom contribue largement à l'ouverture internationale de la recherche.

V - 1 - quelques chiffres :

L'Orstom à Montpellier c'est :

- * un centre principal de 9000 m² dont 1500 m² de serres tropicalisées,
- * cinq implantations secondaires dans le campus de Lavalette,
- * quatorze laboratoires dont une unité mixte avec le CNRS un laboratoire commun avec le Cirad, trois laboratoires hors du centre,
- * cinq unités techniques et un service d'administration et de gestion,
- * six équipes accueillies dans d'autres organismes,
- * 370 chercheurs, ingénieurs, techniciens, administratif dont quatorze chercheurs d'autres organismes en accueil,
- * 110 étudiants en formation à la recherche (D.E.A et thèse) pour un flux annuel de 260,

- * 22 formations doctorales en accueil dont 10 régionales,
- * 20 thèses soutenues en 1994,
- * 120 millions de budget consolidé.

V - 2 - Les principaux axes de développement :

Les axes du développement de l'Orstom à Montpellier répondent à plusieurs motivations :

- * conformités aux orientations scientifiques de l'institut,
- * appui efficace aux programmes de recherche en coopération,
- * maintien de relations fortes avec les institutions universitaires et de recherche,
- * regroupement d'équipes et de moyens avec d'autres établissements régionaux ,
- * ouverture internationale et accueil de chercheurs étrangers.

Domaine des sciences de la terre et technique spatiale :

- * poursuite du projet Maison de la Télédétection en partenariat avec le Cemagref, l'Engref, le Cirad, l'Ensam, l'Inra...
- * développement du projet gerfeau avec renforcement des collaborations scientifiques dans le cadre d'un partenariat élargi (GIS) ; réalisation de la Maison des Sciences de l'Eau en partenariat avec l'université de Montpellier II, le CNRS le BRGM ; aménagement d'une plate-forme technologie de l'eau à Agropolis Lavalette.

Domaine des sciences de la vie - milieu aquatique :

Création d'une station de recherche Ifremer-Orstom en halieutique et écosystèmes aquatiques, dans le cadre du pôle Mer et Lagune de Sète.

Domaine des sciences de la vie - agronomie environnement:

Création sur le campus international d'Agropolis Ballarguet du centre de Biologie et de Gestion des populations, institut fédératif de recherche regroupant l'Inra, le Cirad, l'Ensam et l'Orstom.

Réalisation programmé en partenariat d'un laboratoire des symbiotes tropicales et méditerranéenne.

Réalisation projetée d'un laboratoire Gentrop spécialisé en biologie moléculaire des plantes tropicales, de leurs symbiotes, de leurs parasites.

Domaine des sciences de la vie - santé humaine:

Réalisation projetée d'un centre d'études sur le polymorphisme des micro-organismes.

V - 3 - Les principaux domaines de recherches:

Les cinq départements scientifiques de l'Orstom sont représentés à Montpellier.

Leurs thèmes de recherche organisés en laboratoires recouvrent les domaines suivants :

- * science de la terre :
 - climatologie
 - hydrologie
 - pédologie
- * science de la vie - milieu aquatique
 - systèmes biologiques aquatiques
 - halieutique
 - aquaculture
- * science de la vie agronomie environnement
 - génétique et amélioration des plantes
 - phytopathologie dont virologie
 - biotechnologie dont microbiologie
 - pédologie sols cultivés
 - agronomie systèmes de production
- * science de la vie santé humaine
 - épidémiologie des maladies à vecteurs
 - entomologie médicale
 - rétrovirus
 - génétique des parasites et des vecteurs
 - nutrition
- * science de l'homme et de la société milieu rural
 - économie rurale
 - anthropologie
 - géographie

ANALYSE DES SOLS

J'ai effectué ce stage au sein du Laboratoire d'étude du Comportement des Sols Cultivés (LCSC) qui dépend du département Milieux et Activité Agricole. Ce laboratoire compte neuf chercheurs, huit ITA, des stagiaires et des thésards qui étudie le comportement des sols cultivés dans les quatre domaines de recherche qui sont les suivants :

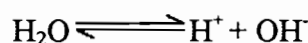
- * Statut organique : caractérisation de la matière organique (dosage de l'azote et du carbone total, dosage des sucres)
- * comportement physique : test de dégradation du sol
- * système d'échange ionique (domaine dans lequel j'ai travaillé) : électrodialyse et complexe d'échange
- * spatialisation : infocartographie, etc...

Dans le cadre de mon stage, j'ai effectué l'étude du pouvoirs tampon et de la capacité d'échange des sols. Pour cela il était nécessaire de connaître le titre exacte des solutions utilisées et de mesurer le pH des solutions et du sol. c'est pour cela que dans un premier temps je me suis intéressé à la pHmètrie.

I - PHmètrie :

I - 1 - Définition du pH :

Le concept du pH est basé sur la production d'ion de l'eau pure. L'eau se dissocie très lentement suivant la réaction suivante :



Dans l'eau pure à 23°C, la concentration en proton et celle en hydroxyde est égale,

$$(10^{-14})^{0,5} = 10^{-7}$$

Lorsqu'il y a un excédent de proton par rapport à l'ion hydroxyde, la solution est dite acide. Inversement, quand les ions hydroxydes sont en excès par rapport aux protons, la solution est basique.

Le pH d'une solution est défini par la relation suivante :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Ainsi, le pH de l'eau pure à 23°C est de 7 à 100°C, le pH de l'eau pure est de 6 et à 0°C de 7,5 .

I - 2 - facteurs influençant la mesure du pH :

Les facteurs (d'après G.Vivin 1957) qui peuvent influencer la mesure du pH sont très nombreux, mais les principaux sont les suivants :

- * la nature et le type des constituants
- * le ratio sol/solution
- * la teneur en sel ou en électrolyte
- * la teneur en CO₂
- * les erreurs dûes au matériel et au manipulateur

Remarque : la teneur en CO₂

Le dioxyde de carbone peut être considéré comme une teneur en sel ou en électrolyte spéciale. Le dioxyde de carbone constitue environ 0.03% du volume de l'atmosphère. Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau, formant de l'acide carbonique (H₂CO₃).

Tableau 0.1: Variation du pH en fonction de la teneur

Teneur en CO ₂ en %	pH
0,03	5,72
0,20	5,22
1,00	4,95
10,00	4,45
100,00	3,95

L'eau pure, en équilibre avec le dioxyde de carbone dans un air relativement pur, a un pH de 5.72. Mais l'eau employée peut avoir des concentrations en dioxyde de carbone bien plus élevée.

I - 3 - méthode électrométrique avec électrode de verre :

Cette méthode est surtout utilisée pour des mesures précises. Elle est également appliquée dans des cas particuliers, comme par exemple la mesure du pH des eaux très douces et des eaux contenant des protéines.

I - 3 - 1 - Principe :

La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence (calomel-KCl saturé) plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du pH. Selon les lois de Nernst, le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions H⁺ présents par la relation suivante :

$$E = E^{\circ} + 2.3 \cdot \frac{(R \cdot T)}{(n \cdot F)} \cdot \log a_{\text{H}^+}$$

E le potentiel mesuré

E[°] une constante dépendant du choix de l'électrode de référence

R la constante des gaz (elle est exprimée en J/°K)

T la température absolue (elle est exprimée en °K)

n la charge de l'ion

F la constante de Faraday

a_H l'activité de l'ion H⁺ dans l'échantillon

I - 3 - 2 - matériel spécial :

* électrode de verre (voir page 10)

* électrode de référence au calomel - KCl saturé (voir page 10)

* Dispositif potentiométrique amplificateur spécialement construit pour la mesure du pH : l'appareil utilisé au laboratoire est le TT-2processeur de Tacussel couplé avec une burette automatique du même fabricant

I - 3 - 3 - les solutions tampons:

Les solutions (d'après l'AFNOR,1973) sont préparées à partir des sels minéraux portant la mention "pur pour détermination du pH". L'eau distillée entrant dans la composition des solutions sera rigoureusement exempte d'anhydride carbonique. Ces solutions sont à conserver dans des flacons en polyéthylène bien bouchés, elles doivent être rejetées lorsqu'elles présentent de la moisissure ou un dépôt. La durée de conservation peut être augmentée par addition d'un cristal de thymol.

* Solution d'hydrogénophthalate de potassium à 0.05M pH 4.00 à 20°C:

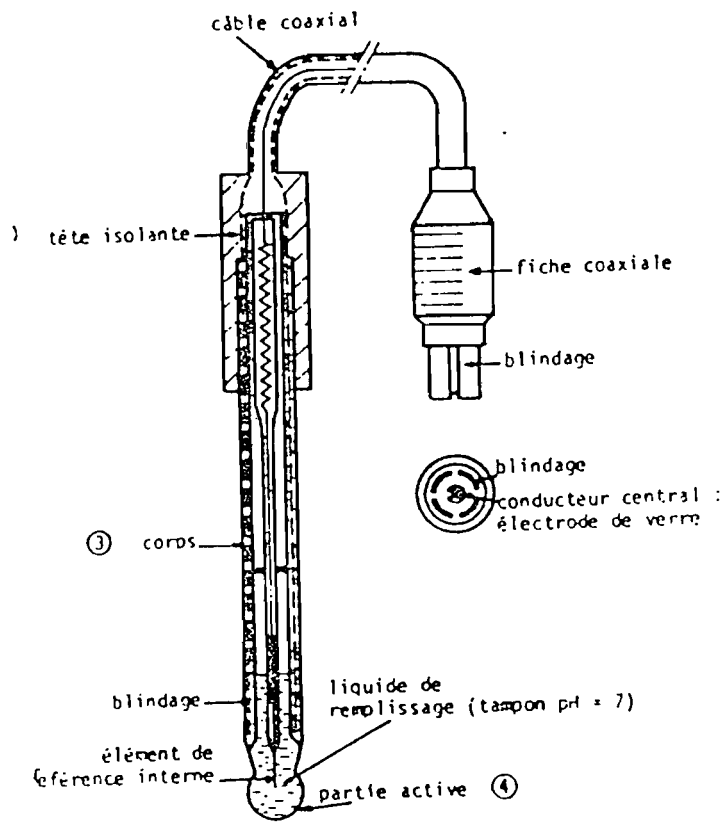
* .hydrogénophthalate de potassium 10.21g

* .eau distillée qsp 1000ml

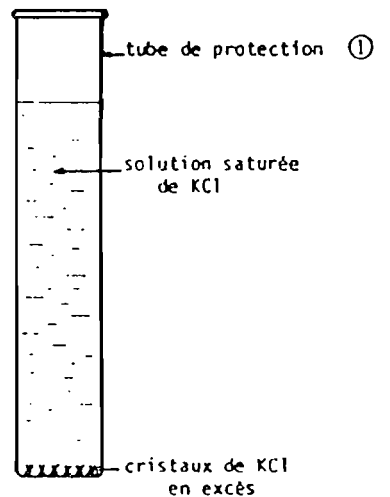
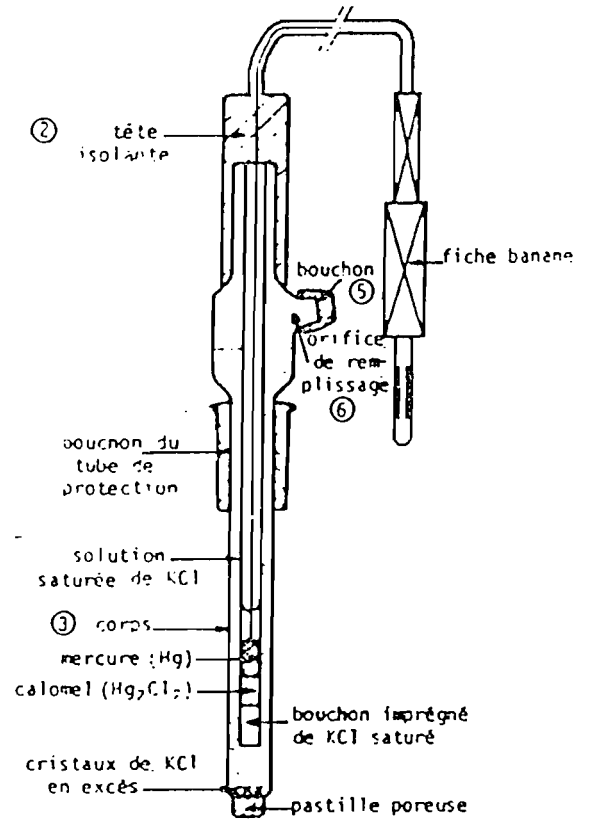
* solution d'hydrogénophosphates 0.025 M pH 6.88 à 20°C :

* dihydrogénophosphate de potassium 3.39g

- * hydrogénophosphate de sodium 3.53g
- * eau distillée qsp 1000ml
- * solution de tétraborate de sodium pH 9.22 à 20°C
- * tétraborate de sodium 3.80g
- * eau distillée qsp 1000ml



ELECTRODE DE VERRE



ELECTRODE DE REFERENCE AU CALOMEL

Remarque :

Les électrodes de verre sont relativement fragiles et doivent être utilisées très propres. Aussi en dehors de l'usage, les conserver dans l'eau distillée.

Au dessus de pH 9, les mesures sont entachées d'une erreur due à la présence des ions sodium dans la solution. Il existe des électrodes spéciales qui évitent cette erreur.

Dans de bonnes conditions opératoires la précision peut être de 0.02 unité pH et la sensibilité de 0.05 unité pH.

La température des solutions tampons et des électrodes ne doit pas différer de plus de 1°C.

Tableau 0.2: Variation du pH des solutions tampons en fonction de la température (Handbook of chemistry and physics, 1988)

Température	pH=4,00	pH=6,88	pH=9,22
0	4,00	6,98	9,46
5	4,00	6,95	9,39
10	4,00	6,92	9,33
15	4,00	6,90	9,28
20	4,00	6,88	9,22
25	4,01	6,86	9,18
30	4,01	6,85	9,14

I - 4 problèmes rencontrés et solutions apportées :

Suite à l'observation de la dérive de la réponse de l'électrode lors de l'étalonnage du pHmètre, il m'a été demandé de vérifier à partir de nouvelles solutions étalons (pH 7,00 et 4,00).

Pour améliorer la lecture, j'ai aussi remplacé l'électrolyte interne contenue dans l'électrode par une solution fraîche de KCl 3N. Cela nous a permis d'avoir une pente de réponse satisfaisante pour les titrages.

Toutefois, il faut noter que le fournisseur annonce une durée de vie de l'électrode allant de 3 à 6 mois. Passé ce délai, si la pente de réponse est mauvaise il faudra prévoir de changer cette électrode.

Cependant, au LCSC, l'électrode sert également à mesurer le pH des sols. Par conséquent la durée de vie de l'électrode peut être considérablement réduite (problèmes et d'abrasion affectent frottement qui va changer la surface de l'électrode et donc modifient sa réponse).

Le deuxième problème rencontré concerne la présence de dioxyde de carbone. En effet le CO₂ a tendance à faire baisser le pH en réagissant avec l'eau suivant la réaction ci-dessus:



Pour résoudre ce problème nous avons effectué un barbotage d'azote pour éviter de dissoudre le dioxyde de carbone présent dans l'air et pour chasser celui présent dans la solution. Toutefois il faut remarquer que ce procédé n'a apporté qu'une solution partielle au problème. En effet l'influence du dioxyde de carbone est encore importante au début du titrage. Cela peut être dû au fait que l'azote utilisé ne soit pas assez pur ou encore qu'il faut augmenter le temps de barbotage avant le début du dosage (nous effectuons un barbotage de cinq minutes avant de lancer le dosage).

Le dernier problème rencontré concerne les solutions utilisées pour effectuer l'étalonnage de l'appareil. En effet je me suis rendu compte que les solutions tampons employées ne correspondaient plus au pH normal (4.24 unité pH, par exemple pour la solution tampon de pH 4). Cela est dû vraisemblablement à l'utilisation répétée de ces solutions (problème de présence d'impureté et stockage dans le laboratoire). Pour éliminer ce problème nous utilisons des solutions tampons neuves tous les jours (une faible quantité de solution est suffisante) et les solutions tampons en grande quantité doivent être impérativement entreposées dans un réfrigérateur.

I - 5 dosages pHmétriques :

dosage de la hydroxyde de calcium (premier titrage) :

Pour effectuer ce titrage j'ai utilisé de l'acide chlorhydrique 0.1N. Pour faire ce dosage il faut prendre soin d'utiliser une verrerie propre et employer du matériel approprié au dosage voulu. Par exemple, suivant la burette automatique utilisée les ajouts de réactif pourront être plus ou moins précis (avec une burette automatique de 20ml on peut effectuer des ajouts de 1µl alors qu'une burette automatique de 5ml on peut faire des ajouts de 0.5µl).

Essai	volume	pH	normalité de la chaux
1	2,369	8,942	$4,2212 \cdot 10^{-3}$
2	2,261	8,329	$4,4237 \cdot 10^{-3}$
3	2,328	8,427	$4,2960 \cdot 10^{-3}$
4	2,328	8,427	$4,2958 \cdot 10^{-3}$
5	2,333	8,352	$4,2856 \cdot 10^{-3}$

Résultat :

moyenne	$4,30 \cdot 10^{-3}$
l'écart type estimé	$7,36 \cdot 10^{-5}$
écart type	$6,58 \cdot 10^{-5}$

Il faut toutefois noter le résultat qui paraît aberrant du deuxième essai. (en italique) Pour confirmer cette impression j'ai utilisé le test de Dixon. Et cela a confirmé cette impression. Donc j'ai refait le traitement statistique des résultats obtenus en ne tenant pas compte du deuxième essai. Les résultats obtenus sont donc les suivants :

moyenne	$4,27 \cdot 10^{-3}$
écart-type estimé	$3,60 \cdot 10^{-5}$
écart-type	$3,11 \cdot 10^{-5}$

Donc, au vue des résultats expérimentaux, je peux conclure que la normalité de la chaux est de :

$$4.27 \pm 0.05 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

Titration de la hydroxide de calcium (deuxième titrage):

Le titre de la solution d'hydroxide de calcium devant être vérifier avant chaque usage, j'ai donc effectué de nouveaux titrages de la solution.

Pour ce titrage j'ai utilisé le même mode opératoire que pour le titrage précédent. Toutefois il faut noter que j'ai réalisé deux séries de titrages. La première serie a été effectuée le lendemain de la préparation (il faut que la solution repose au moins 24H parcequ'il y a formation d'un précipité de carbonate de calcium). L'oxyde et l'hydroxyde de calcium se carbonatent spontanément à l'air, il faut donc, lors de la préparation, limiter cette réaction en travaillant si possible dans une atmosphère exempte de CO_2 par l'utilisation d'un piège pour piéger ce CO_2 , en effectuant un barbotage de l'air dans de la soude. La deuxième série a été effectuée après avoir laissé la solution reposée pendant trois jours.

Première série :

Essai	volume	pH	normalité de la chaux
1	2,268	8,345	4,4098 10^{-3}
2	2,273	7,818	4,3997 10^{-3}
3	2,277	7,602	4,3914 10^{-3}
4	2,277	7,818	4,3922 10^{-3}
5	2,279	8,298	4,3878 10^{-3}

Résultat :

moyenne	4.3960 10^{-3}
estimation de l'écart type	8.67 10^{-5}
écart type	7.75 10^{-5}

Donc, les résultats expérimentaux me permettent de conclure que la normalité de la solution d'hydroxyde de calcium est de :

$$4.4 \pm 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

Deuxième série :

Essai	volume	pH	normalité de la chaux
1	2.377	7.985	4.2072 $\cdot 10^{-3}$
2	2.341	7.511	4.2711 10^{-3}
3	2.349	8.189	4.2665 10^{-3}
4	2.352	8.161	4.2519 10^{-3}
5	2.359	7.409	4.2390 10^{-3}

Résultat :

moyenne	4,24 10^{-3}
écart-type estimé	2,41 10^{-5}
écart-type	2,16 10^{-5}

Il faut toutefois noter le résultat qui paraît aberrant du premier essai. Pour vérifier cette hypothèse j'ai utilisé le test de Dixon. Et cela a confirmé cette impression. Donc j'ai refait le traitement statistique des résultats obtenus en ne tenant pas compte du premier essai. Les résultats obtenus sont donc les suivants :

moyenne	$4,2546 \cdot 10^{-3}$
estimation de l'écart type	$1,32 \cdot 10^{-5}$
écart type	$1,15 \cdot 10^{-5}$

Donc, au vue des résultats expérimentaux, je peux conclure que la normalité de la chaux est de :

$$4.25 \pm 0.02 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

I - 6 PH des sols :

I - 6 - 1 Le pH eau:

La mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau rend compte de la concentration en ions H_3O^+ à l'état dissocié dans le liquide surnageant. Ces protons sont en équilibre avec ceux présents à l'état non dissocié, fixés sur certains composants solides du sol tels que les minéraux argileux. La matière organique et certains composés dans lesquels l'aluminium est associé en tant que cation, tempèrent les variations de pH du sol. La résistance que celui ci offre au changement s'appelle le pouvoir tampon. Celui ci sera d'autant plus fort que le sol possède une CEC importante, donc qu'il contiendra davantage d'argile et de matière organique. Ce pouvoir tampon aura, par exemple, une importance pour élever le pH d'un sol cultivé aux environ de 6 par apports de calcaire.

Sous climat tempéré, le pH d'un même horizon a tendance à baisser en été et à augmenter en hiver. Ces fluctuations s'expliquent par la dilution des protons dans la solution du sol sous l'effet des pluies et par la production d'acides organiques due à l'activité biologique en été. La variation saisonnière atteint, en général, quelques dixièmes d'unité pH mais peut atteindre 0.5 voire 1 unité pH dans le cas des sols calcaires.

Il est toujours utile de préciser la méthode de mesure et le rapport poids/volume eau/terre fine (1/1, 1/2.5 ou 1/5).

Etant donné la grande variabilité spatiale et temporelle des équilibres réglant le pH dans les sols, il est tout à fait inutile d'exprimer les pH avec une précision plus grande que le dixième d'unité.

Il existe sur le marché un réactif liquide qui permet d'estimer le pH sur le terrain de pH 4 à pH 9. Grâce à la coloration de ce réactif, on peut estimer à 0.5 unité près le pH in situ "hic et nunc". Ce système est surtout intéressant pour les sols acides. Une précaution s'impose cependant: éviter les contaminations entre la pissette d'HCl et ce petit pH-mètre, directes ou par doigts interposés!

I - 6 - 2 Le pH KCl :

L'équilibre dans l'eau (pH_{eau}) ne rend pas compte de la totalité des ions acides (l'acidité aluminique n'est pas exprimée) fixés sur la capacité d'échange du complexe argilo-humique. Par contre ces ions acides fixés, constituant l'acidité potentielle effective, ou plus simplement l'acidité d'échange au pH du sol, peuvent être déplacés par échange avec un ion tel que K^+ d'une solution non tamponnée, par exemple une solution de chlorure de potassium normal. On comprend que, par suite de cet échange, on observe très généralement un abaissement du pH ($pH_{KCl} < pH_{eau}$).

I - 6 - 3 Utilité :

Les déterminations des pH sont à la fois utiles, peu coûteuses et faciles à réaliser.

Le pH eau a peu d'intérêt en sols calcaires. Il est surtout intéressant en sols neutres ou acides. Un seuil majeur est à souligner : la valeur de $pH_{eau} = 5.5$ en dessous duquel la présence d'aluminium échangeable entraîne des risques de toxicité pour les cultures telles que blé, orge, maïs, luzerne.

Tous les traités d'agronomie insistent sur l'influence du pH du sol sur l'assimilabilité des principaux éléments fertilisants et des oligo-éléments.

I - 6 - 4 Résultats expérimentaux :

Tableau 0.3: pH de sol du Vietman

echantillon	poids	pH_{eau} 1/1	pH_{eau} 1/2.5	pH_{eau} 1/5	pH_{KCl} 1/5
1	11,52g	5,0	5,1	5,2	4,5
2	9,83g	4,52	4,85	5,11	4,4
3	7,42g	4,9	5,1	5,15	4,5

Ces pH nous permettent de conclure que nous sommes en présence de sols acides. Et dans le cadre d'une exploitation agricole de ces sols, par exemple, on peut déjà dire qu'il ne conviendrons pas à la culture de certaines céréales comme le blé ou le maïs.

II - L'électrodialyse :

II - 1 Généralités sur l'électrodialyse :

Une séparation par électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique continu, des particules électriquement chargées à travers des membranes artificielles, imperméables à l'eau mais perméables aux anions ou aux cations (d'après Takahamik et d'après Labayru).

Les membranes (0.3 à 1.2 mm d'épaisseur) sont constituées par un film macromoléculaire ultramicroporeux, appelé matrice, sur lequel sont fixés des groupements chimiques actifs qui assurent la fonction d'échangeurs d'ions.

Les membranes cationiques sont uniquement perméables aux cations et portent un groupement fonctionnel acide sulfonique. Les membranes anioniques sont uniquement perméables aux anions et portent un groupement fonctionnel ammonium quaternaire.

La capacité que possède ce type de membrane de ne laisser pénétrer qu'un type d'ion est due à l'équilibre de Donnan existant à l'interface solution/membrane. Il se crée, à cet interface, une différence de potentiel qui s'oppose à la pénétration des ions de même signe que celui du groupement fonctionnel.

Le contre ion ou ion compensateur est l'ion de signe opposé à celui du groupement fonctionnel.

Le co-ion est l'ion de même signe que celui du groupement fonctionnel.

II - 2 Potentiel et exclusion de Donnan :

Si on a un échangeur de cations sous forme de M^+ au contact d'une solution diluée d'un électrolyte fort, la concentration en cations dans la membrane est largement supérieure à celle de la solution (et inversement pour les anions). Il en résulte une migration des cations de la membrane vers la solution afin de rétablir les équilibres. Les réactions seront du même type avec un échangeur d'anion.

On a alors une accumulation de charges à l'interface membrane solution. Cette accumulation de charges crée une différence de potentiel électrique entre les deux phases appelée "potentiel de Donnan". Ce champ électrique s'oppose à la diffusion ionique en maintenant les cations dans la membrane et les anions dans la solution externe. La différence de potentiel limite alors la pénétration de l'électrolyte dans la membrane à celle des contre ions M^+ . Par suite, en raison de l'électroneutralité, l'électrolyte est partiellement exclu de la membrane.

II - 3 les membranes :

On peut décrire une membrane comme étant une barrière sélective pour le passage des ions ou des molécules entre les deux fluides qu'elle sépare.

Plus précisément les membranes sont des films de polymères contenant des groupes fonctionnels. Suivant la nature de ces groupes, elles laissent passer soit les anions soit les cations.

Les membranes sont caractérisées par certains paramètres :

- * masse à sec : c'est la masse de la membrane lorsqu'elle se trouve sous forme acide ou basique
- * capacité d'échange : c'est le nombre d'équivalents ioniques fixés dans la membrane
- * gonflement : le gonflement est d'autant plus important que le taux de pontage est faible, la capacité d'échange est élevée, la solvation de l'ion compensateur est importante et la concentration de la solution d'équilibre petite
- * pouvoir d'exclusion de la membrane : en prenant l'exemple d'une membrane cationique, on peut dire que le pouvoir d'exclusion d'une membrane c'est sa faculté à laisser passer le plus de cations possibles sans qu'il y ait passage de l'anion correspondant.
- * stabilité mécanique :
- * résistance électrique :
- * stabilité chimique : une membrane doit être capable de résister aux changements de pH et aux agents oxydants.

I - 4 Les limites de l'électrodialyse :

II - 4 - 1 Polarisation primaire :

La différence entre les nombres de transport du contre-ions dans la membrane et la solution est à l'origine d'un gradient de concentration. L'établissement de ce gradient de concentration constitue la polarisation primaire en électrodialyse. La polarisation primaire devient totale lorsque la concentration à l'interface membrane solution est nulle. A cet état de polarisation total correspond un courant limite.

II - 4 - 2 Polarisation secondaire :

On désigne ainsi la formation irréversible de dépôts solides qui dégradent les performances des membranes, par opposition à la polarisation primaire qui est essentiellement réversible.

Les causes de ces dépôts sont multiples et donnent lieu soit à une phase d'entartrage soit à une phase d'encrassement.

L'entartrage est dû soit à des précipitations de sels par dépassements des produits de solubilité, soit à la précipitation d'hydroxyde métallique par élévation locale du pH. L'encrassement est dû à des dépôts de gels macro moléculaire par dépassement des concentrations critiques correspondantes, soit à un blocage sur les membranes de macro ions de masse molaire trop importante pour pouvoir les traverser.

Remarque :

Actuellement, l'électrodialyse n'est pas ou peu employée dans le traitement des solutions à cause de l'inadaptation des membranes disponibles. En effet, les membranes actuelles présentent certaines insuffisances qui les rendent peu compatibles avec l'obtention d'un rendement élevé d'épuration. Les défauts mis en cause sont les suivants :

- * une fuite élevée de protons au travers des membranes échangeuses d'anions
- * un transport en eau élevé au travers des membranes échangeuses de cations
- * une sélectivité insuffisante des membranes échangeuses de cations pour le transport des protons par rapport à celui des cations métalliques. Cette insuffisance de performance des membranes entraîne la préférence des procédés thermiques de reconcentration.

II - 5 Application :

II - 5 - 1 Applications actuelles :

La principale application de l'électrodialyse est son utilisation pour le dessalement des eaux saumâtres. L'électrodialyse a été essentiellement développée au Japon pour la production de saumure à partir de l'eau de mer. La troisième grande utilisation de l'électrodialyse est la déminéralisation du lactosérum.

II - 5 - 2 Applications innovantes :

La nouvelle application de l'électrodialyse à grande échelle qui paraît se dessiner à l'heure actuelle est l'élimination des nitrates en fabrication d'eau potable.

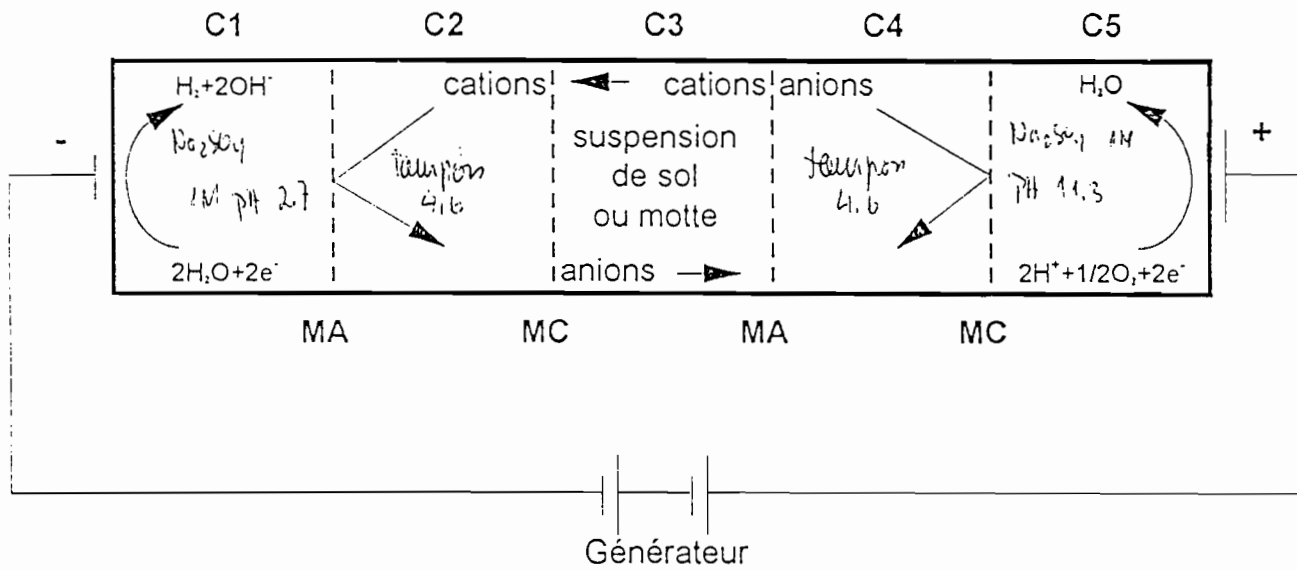
A l'heure actuelle, les applications nouvelles de l'électrodialyse sont en cours de développement et concernent des milieux très divers :

- * Métallurgie (Régénération de bains de décapage et récupération de sel métallique en traitement de surface)
- * Chimie et pharmacie (Purification de produits de base, concentration d'acides, déminéralisation d'eaux-mères de cristallisation)
- * Biotechnologies (séparation d'acides aminés)
- * agro-industries
- * Traitement d'eau et d'effluents

II - 6 Dispositif expérimental :

Le dispositif utilisé(d'après S.Doulbeau) mis au point comporte cinq compartiments séparés les uns des autres par des membranes anioniques ou cationiques.

Il est destiné à prélever les solutions à analyser, placées dans le compartiment central, de toute modification importante des conditions physicochimiques pouvant résulter de la production et de la migration d'ions H^+ et OH^- formés aux électrodes. Pour ce faire, des solutions tampons sont introduites dans le deuxième et le quatrième compartiments.



MA = membrane anionique
 MC = membrane cationique

Figure 2 : Schéma du dispositif de séparation par électrodialyse
Schematic view of the device used for the separation by electrodesalination

En dehors des compartiments de verre et des manchons d'assemblage qui doivent être fabriqués, ce dispositif de séparation des éléments contenus dans la solution du sol, par électrodialyse, utilise un matériel courant de laboratoire.

Les membranes sont immergées dans l'eau distillée pendant 24 h, puis découpées à l'aide d'un emporte pièce. Les membranes sont ensuite mises dans une solution de NaCl 1M pour être saturées en Na^+ pour les cationiques et Cl^- pour les anioniques.

Les différents compartiments sont ensuite assemblés. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par un des joints toriques et plats.

Les solutions introduites dans les différents compartiments sont donc les suivant:

- * premier : sulfate de sodium à une millimole par kilo (pH 2.7 ; ajustée par de l'acide sulfurique molaire); compartiment dans lequel se situe la cathode
- * deuxième : tampon acide acétique-acétate d'ammonium à 0.4M (pH 4.6)
- * troisième : la solution à analyser
- * quatrième : tampon acide acétique-acétate d'ammonium à 0.4M (pH 4.6)
- * cinquième : sulfate de sodium à une millimole par kilo (pH 11.3; ajustée par de la soude molaire); compartiment dans lequel se situe l'anode.

Les solutions sont introduites le plus rapidement possible dans les différents compartiments ; l'ensemble est mis sous tension. Les solutions sont homogénéisées dans chaque compartiment par un agitateur magnétique.

Des prélèvements de petites quantités de solution peuvent être réalisés à intervalle plus ou moins réguliers, afin de suivre la cinétique de séparation par électrodialyse des constituants de la solution à étudier.

II - 7 Résultats expérimentaux :

II - 7 - 1 Mise au point :

Dans un premier temps, nous avons essayer de régler les problèmes techniques que nous avons rencontré. Les fuites observées au niveau des membranes permettaient aux ions de se déplacer d'un compartiment à l'autre et interdisaient la migration totale des ions du compartiment de l'échantillon vers les cellules cationique et anionique.

Nous avons trouvé un système efficace et simple d'application. En recourant à des joints plats et toriques. Nous avons alors effectué différents essais afin de déterminer les conditions expérimentales. Pour faciliter cette première approche nous avons utilisé des solutions salines de concentrations connues. Cela devrait nous permettre d'effectuer un bilan.

Pour le premier test, nous avons utilisé une solution de chlorure de calcium. En ce qui concerne les compartiments anionique et cationique nous avons utilisé du tampon acétique à une concentration de 0.01M.

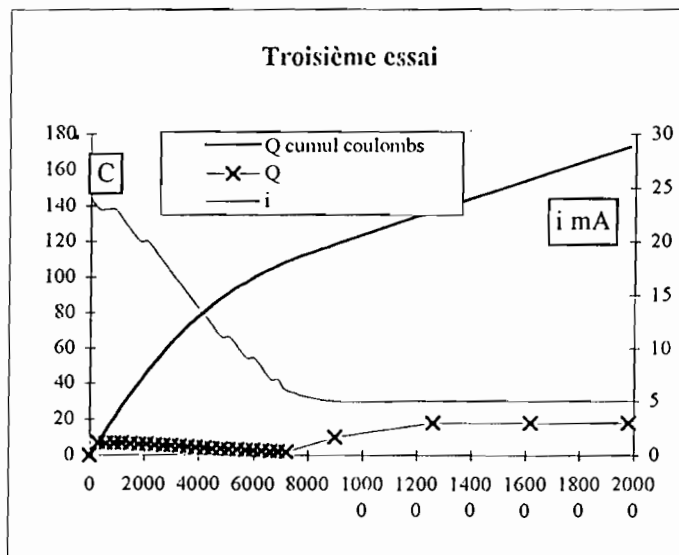
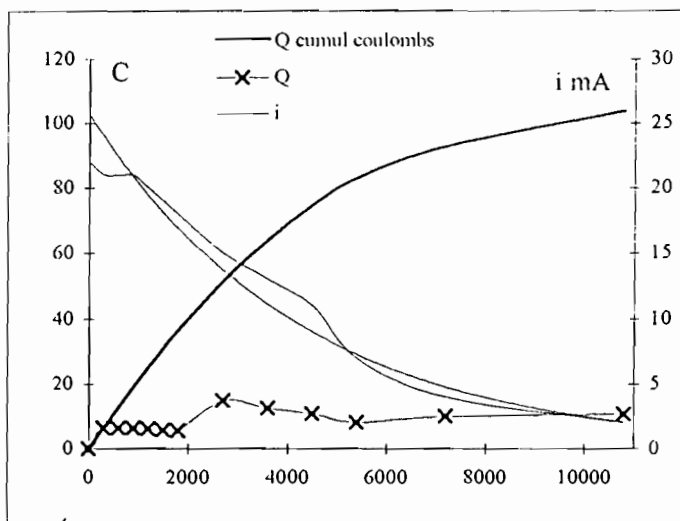
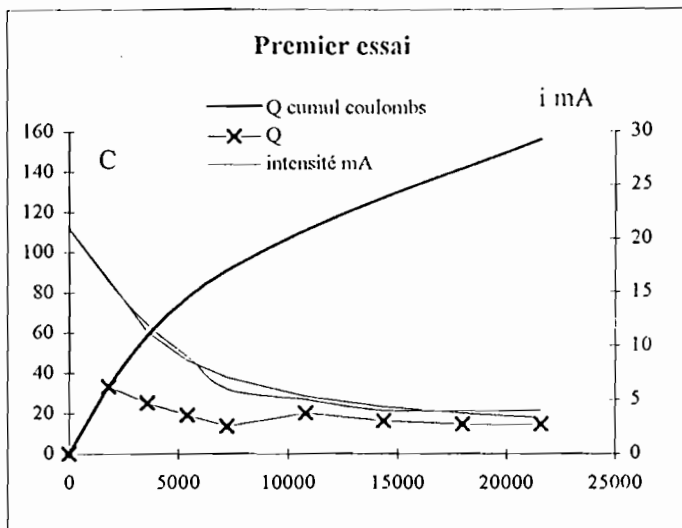
Durant cette manipulation nous avons fixé, à l'aide d'un générateur, une tension de 80V. Puis toutes les trente minutes nous avons relevé l'intensité, toujours grâce au générateur, et effectué un prélèvement de 1ml de solution en vue de l'analyse des éléments présents (cette analyse étant effectuée par ICP, voir annexe page VI, et par colorimétrie par le chlorure).

La mesure de l'intensité nous permet de déterminer la quantité de coulombs utilisée au cours de la manipulation. Une première analyse des résultats obtenus nous permet de dire que la résistance du système augmente puisque l'intensité décroît au cours de l'expérience et que la tension reste constante. Cela confirme le fait que le compartiment central s'appauvrit en ions et dont cela nous permet de dire que l'expérience s'est bien déroulée.

Toutefois il faut noter que nous avons eu du mal à stabiliser la tension au cours de la manipulation. Nous avons donc pensé que la solution tampon, ayant une force ionique trop faible était trop résistante. Pour réduire ce problème nous avons employé une solution tampon plus concentrée. Et, pour le deuxième essai, nous avons décidé d'utiliser une solution tampon à 0.4M.

Donc, dans un deuxième essai, nous avons mélangé dans le compartiment central des solutions de chlorure de calcium, de magnésium et de potassium en concentrations et en proportion connues. Ensuite nous avons procédé de manière identique que précédemment (mesure et prélèvement toutes les trente minutes et tension fixée à 80V).

Mise au point de la méthode



Les résultats obtenus (voir page 24) confirment les conclusions précédentes. En outre, l'emploi d'une solution tampon plus concentrée nous a permis d'obtenir une plus grande stabilité au niveau de la tension assurant par la même une plus grande reproductibilité des résultats.

Cependant, lors de la fin de la manipulation, l'existence d'une intensité non négligeable, pouvant être due au fait que tout ne soit pas partie du compartiment central, montre que l'utilisation d'une tension de 80V n'est peut être pas suffisante.

Dans ce but nous avons réalisé un troisième test (voir page 29) en fixant une tension de 100V. De plus, nous avons décidé de faire des prélèvements et des mesures de l'intensité plus régulièrement au départ afin d'obtenir une représentation graphique plus exacte. Mis à part c'est deux changements le reste des paramètres est identique à l'essai précédent.

Cette dernière tentative nous a permis de déterminer une partie des conditions opératoires. Cependant il ne nous a pas été possible à ce stade de choisir quelle tension appliquer (80 ou 100 V). Mais pour déterminer cela nous allons effectuer deux électrodialyses dans les mêmes conditions l'une sera effectuée à 80V et l'autre à 100V. Ensuite les prélèvements ont été analysés au laboratoire du Cirad afin de connaître ce qui se passe au niveau des ions dans la solution.

II - 6 - 2 Première expérience à partir de solutions connues :

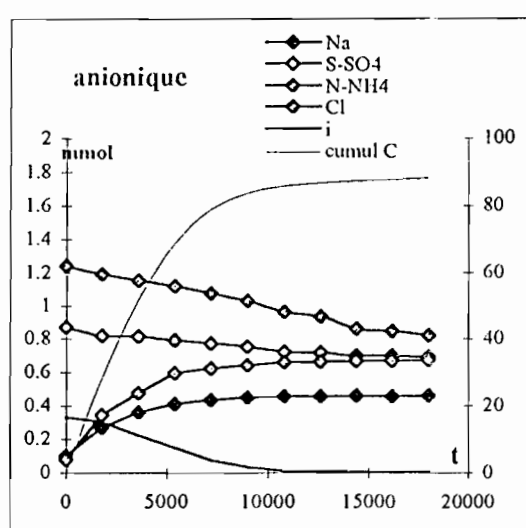
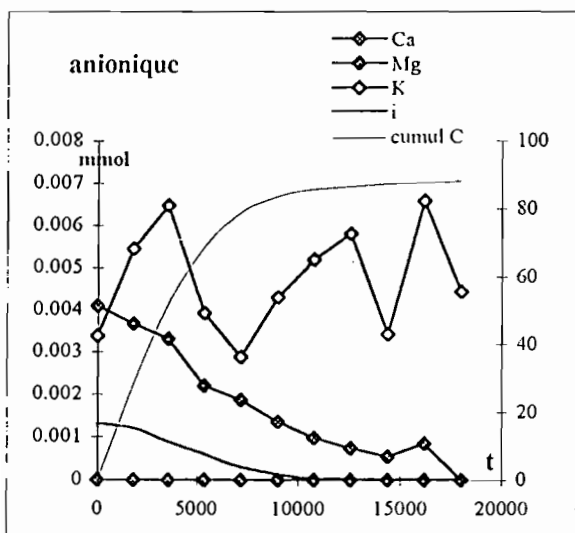
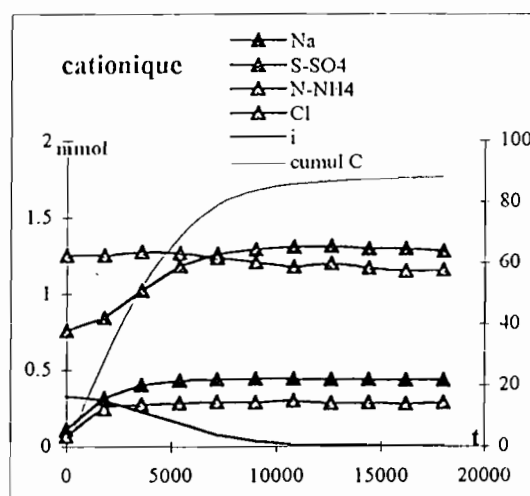
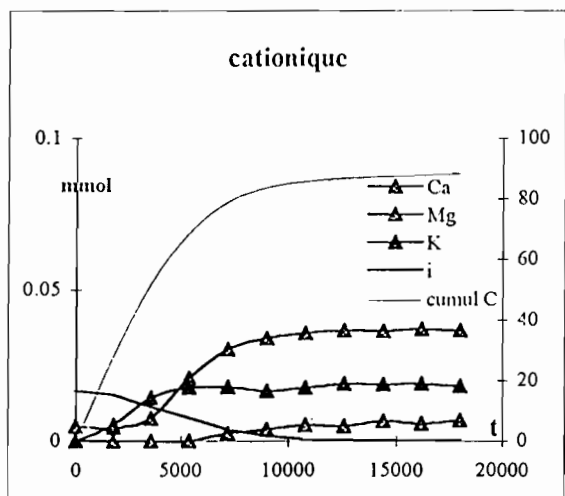
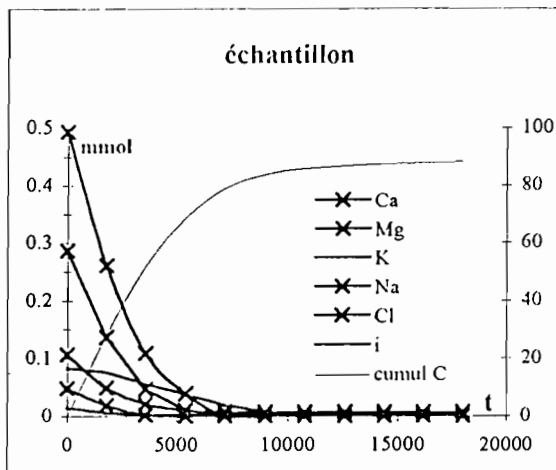
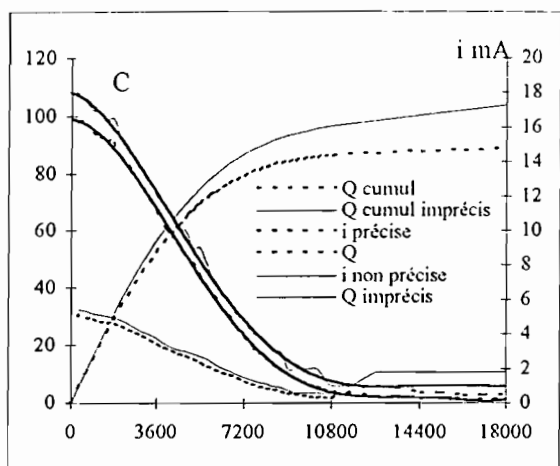
Pour réaliser cette expérience, nous utilisons toujours la même solution que pour les essais précédents. Cependant nous avons remarqué que la lecture de l'intensité sur le générateur est peu précise. Pour améliorer cela, nous avons monté en série dans le circuit un milliampèremètre, nous permettant de lire jusqu'au microampère.

Les résultats obtenus confirment ceux obtenus précédemment. Durant cette manipulation nous avons fixé, à l'aide d'un générateur, une tension de 80V. Puis toutes les trente minutes nous avons relevé l'intensité, toujours grâce au générateur, et effectuons un prélèvement de 1ml dans les compartiments central, anionique et cationique que nous en vue de l'analyse des éléments présents (cette analyse étant effectuée par ICP, voir annexe page VI, et par colorimétrie par le chlorure).

Mais, grâce à l'analyse des prélèvements effectués toutes les trente minutes, nous pouvons émettre les hypothèses suivantes :

- * dans les deux tests, il y a une rapide diminution de la quantité de cations et d'anions dans l'échantillon
- * le compartiment cationique s'enrichit rapidement en cation tandis que le compartiment anionique en n'a relativement peu (cela confirme l'absence de fuite lors de l'électrodialyse).

Essai à partir d'une solution connue



* il faut également noter que lorsqu'on a utilisé une tension de 80V nous avons fixé une quantité plus importante d'ions sur les membranes que lors de l'utilisation d'une tension de 100v (voir annexe pages XVI et XXIV). Cette hypothèse nous pousse à favoriser l'emploi d'une tension de 100V afin de réduire la fixation des ions sur les membranes et favoriser leur passage dans les solutions tampons

II - 7 - 3 Deuxième expérience à partir de kaolinite pure :

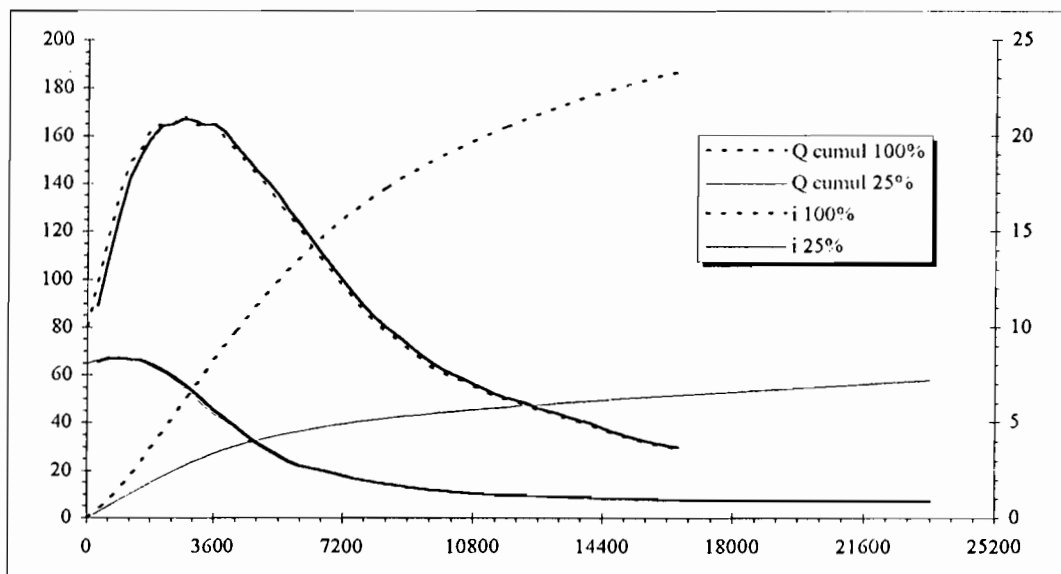
Pour réaliser cette expérience, nous utilisons de la kaolinite pure.

Dans cette manipulation nous avons effectué deux essais. Dans la première série, nous avons employé 13.25g de kaolinite. Cette quantité correspond à 100% d'argile (ici de la kaolinite) dans le sol. Toutefois cette quantité c'est vite révélé trop importante. Dans la réalité les sols ne contiennent pas autant d'argile (10 à 30 % environ). C'est pour cela que nous avons effectué un autre test mais cette fois en employant seulement 3.25g de kaolinite (soit l'équivalent d'un sol ayant 25% d'argile).

Mais, les résultats des analyses n'étant pas encore disponibles lors de la fin de mon stage, je ne peux donc rien dire sur l'évolution des ions dans les compartiments durant la manipulation. Cependant, grâce aux courbes d'intensité et des coulombs nous pouvons émettre quelques hypothèses :

- * dans un premier temps le sol semble se décharger (l'intensité augmente donc la résistance du système diminue). Cela pourra être confirmé par les analyses des cations et des anions présents dans le compartiment central (la quantité d'ions devant augmenter)
- * ensuite, ayant atteint un maximum, le sol se comporte comme les solutions étudiées précédemment
- * L'intensité monte plus haut et met plus longtemps pour atteindre son maximum lorsque la quantité d'argile présente est plus importante. Toutefois aucune relation n'a pu être établie avec certitude entre ces deux faits puisque nous ne disposons seulement que de deux essais (un troisième essai au moins serait nécessaire pour pouvoir émettre une hypothèse sur la relation entre les ions fixés sur l'argile et les variations de l'intensité mesurées)

courbe de l'électrodialyse à partir de kaolinite pure



III - Capacité d'échange cationique et pouvoir tampon:

III - 1 définition de la capacité d'échange :

On appelle CET d'un horizon ou d'un échantillon, la quantité totale de cations et d'anions que celui-ci peut retenir sur son complexe adsorbant, à un pH donné.

III - 2 détermination de la capacité d'échange :

Cette détermination est complexe et la valeur de la capacité d'échange cationique varie selon les conditions opératoires. Différentes méthodes ont été proposées, mais elles reposent toutes sur le même principe :

- * saturation des sites d'échange par un cation et un anion ayant un fort pouvoir de fixation (exemple CaCl_2), à l'aide d'une solution concentrée (0,1 M),
- * mise en équilibre par une solution de force ionique équivalente à celle de la solution du sol,
- * déplacement de ces cation et anion à l'aide d'une solution concentrée (1 M) dont les ions ont un pouvoir de fixation identique ou supérieur puis dosage es ions déplacés.

La méthode la plus courante est celle de Metson qui utilise l'acétate d'ammonium normal comme solution d'échange à pH 7. Cette méthode sert de méthode de référence et permet d'opérer des comparaisons mais elle est mal adaptée aux sols acides pour lesquels elle fournit des valeurs trop élevées.

Une autre méthode consiste à déterminer l'acidité d'échange ainsi que Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ par extraction avec une solution de chlorure de potassium normal et d'en déduire la capacité d'échange effective.

Cette deuxième méthode est plus satisfaisante en sols acides

III - 3 Définition du pouvoir tampon:

On peut définir le pouvoir tampon comme étant le rapport de la concentration d'acide fort (ou de base forte) ajouté(e) sur la variation de pH provoqué par cet ajout.

Cela signifie que pour un sol ayant un fort pouvoir tampon il faudra une grande quantité d'acide ou de base pour une petite variation de pH.

III - 4 Utilité :

La connaissance de la capacité d'échange effective apparaît tout à fait indispensable. Cette valeur est une indication précieuse quant à la fertilité potentielle des sols. En outre, elle permet de se faire une idée globale de la nature des minéraux argileux.

Le pouvoir tampon permet de déterminer la quantité de chaux qu'il faut utiliser pour atteindre un pH déterminé. Ainsi, un sol, ayant un bon pouvoir tampon, aura besoin d'une quantité de chaux importante pour faire augmenter le pH. L'amélioration de la fertilité des sols est un enjeu capital pour les pays du sud où une grande partie des sols est acide.

III - 5 Résultats expérimentaux:

III - 5 - 1 Mode opératoire de la CEC :

On pèse 2,00g ($\pm 0,01g$) de sol dans des tubes de centrifugeuse de 50 ml préalablement tarés. On ajoute ensuite 20 ml de chlorure de calcium à 0.1 M. On laisse en contact pendant une heure (agiter par intermittence). Ensuite on centrifuge à 2000 g pendant cinq minutes. On élimine le surnageant puis on lave le sol avec du chlorure de calcium 0.002 M et on laisse en contact pendant une heure (agitation par intermittence). Puis on effectue une centrifugation à 2000 g pendant cinq minutes. On effectue ce lavage deux fois. Après cette troisième centrifugation on recueille le surnageant et on pèse le tube afin de déterminer le volume de solution restée piégée par l'échantillon.

Ensuite on reprend le sol en suivant le tableau ci-dessous, en respectant bien l'ordre d'addition des réactifs.

Tableau 0.4 : ordre d'addition des réactifs (exemple pour un sol donné)

N° série	CaCl ₂ 0,004M	HCl 0,1M	Ca(OH) ₂ 0,02M	H ₂ O	volume total
	ml				
1	10	1,50		8,50	20
2	10	1,00		9,00	20
3	10	0,75		9,25	20
4	10	0,40		9,60	20
5	10	0,20		9,80	20
6	10	0,00		10,00	20
7	10		0,25	9,75	20
8	10		0,50	9,50	20

9	10		1,00	9,00	20
10	10		3,00	7,00	20
11	10		5,00	5,00	20
12	10		7,00	3,00	20

Après avoir ajouter tous les réactifs on laisse en contact pendant six jours en agitant manuellement trois fois par jour (maintenir la température constante, 25°C).

Le septième jour on mesure le pH de chaque échantillon. Puis on effectue une centrifugation pour récupérer la solution en vue de doser les cations présents dans cette solution. On pèse le tube à centrifuger pour déterminer le volume de solution restée piégée.

On reprend l'échantillon par 30ml de nitrate d'ammonium 1M. On remet le sol en suspension puis on laisse en contact pendant une heure (agitation manuelle une à deux fois). On centrifuge et on récupère la solution. On fait cette opération trois fois. Les solutions sont recueillies dans une fiole jaugée et sont volumer avec la solution de nitrate d'ammonium 1 M en vue de doser les cations présents dans la solution.

III - 5 - 2 Mode opératoire du pouvoir tampon:

On pèse exactement la même quantité d'échantillon que pour la capacité d'échange puis on effectue directement, sans passer par le traitement préalable comme pour la CEC, l'ajout des réactifs comme dans le tableau précédent (en divisant les quantités de moitié car on travaille dans un rapport 1/5)

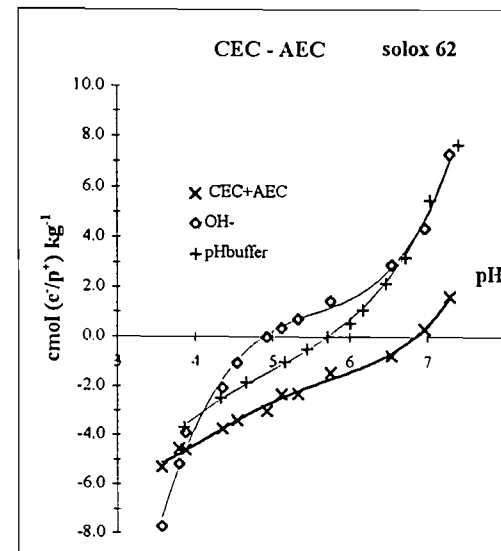
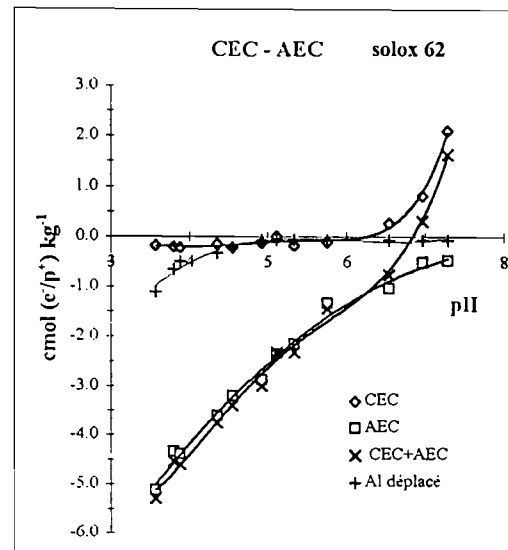
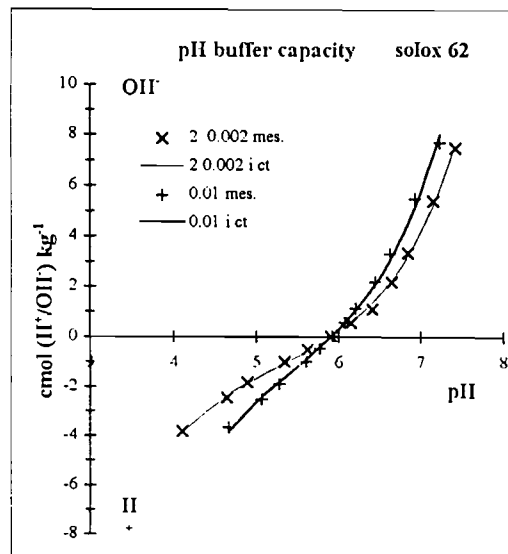
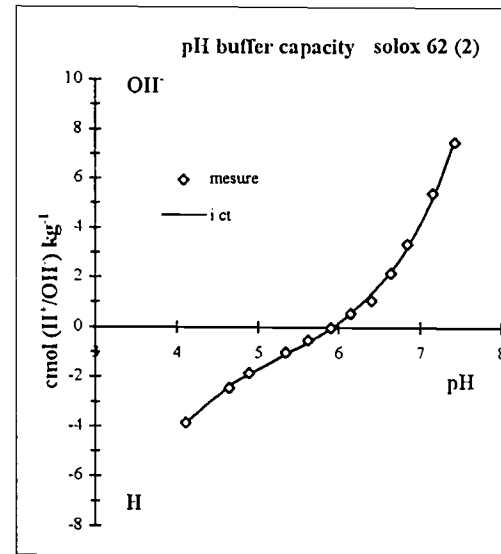
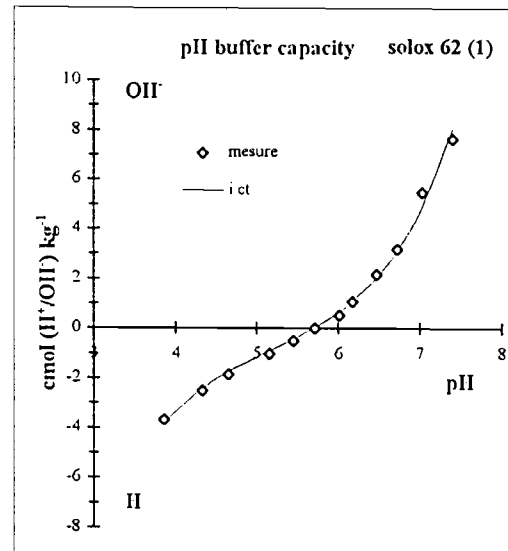
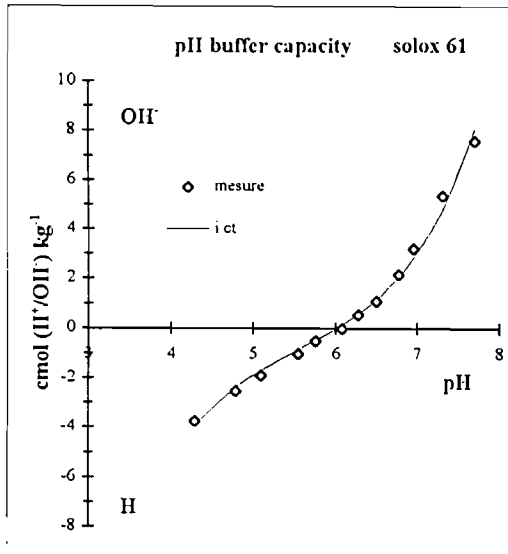
On agite ensuite pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur. Puis on laisse en contact pendant six jours à 25°C (en agitant trois fois par jour). Le septième jour on mesure le pH de chaque échantillon. Puis on centrifuge et on recueille la solution pour doser les cations.

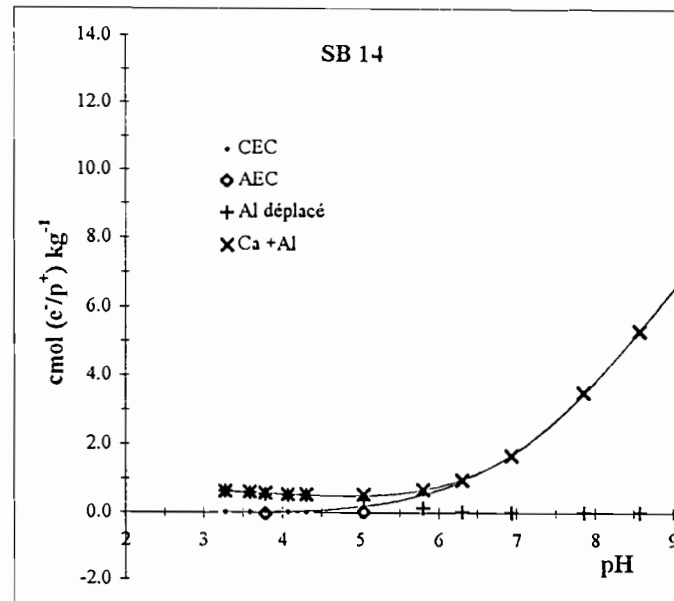
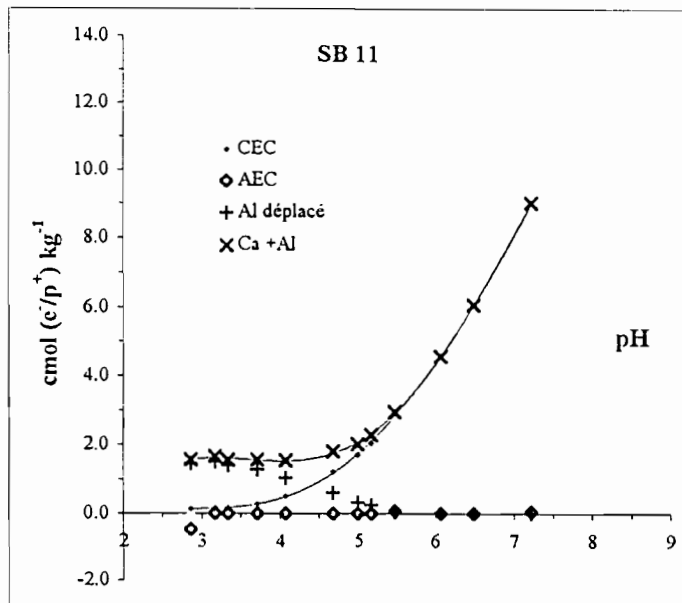
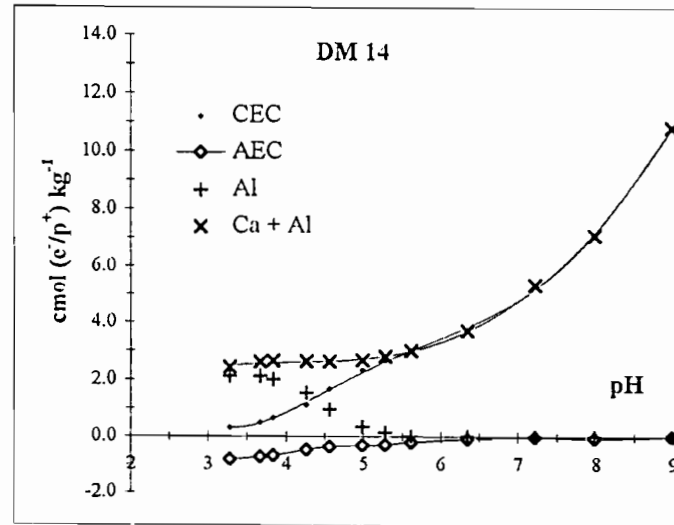
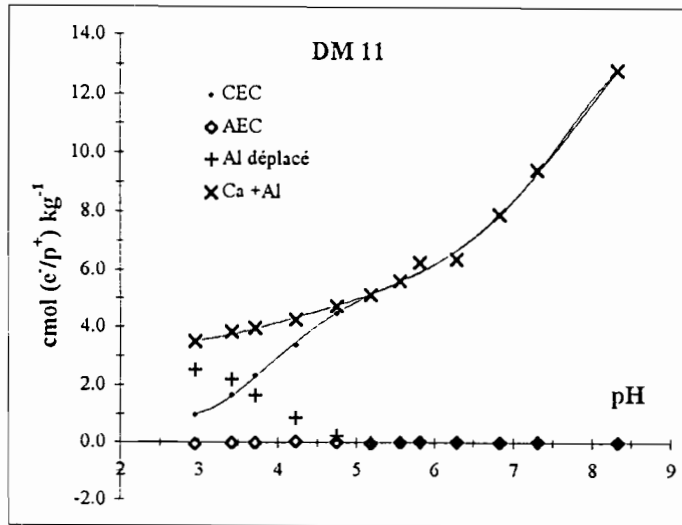
III - 5 - 3 Résultats :

Durant mon stage j'ai étudié la capacité d'échange et le pouvoir tampon de sols venant de Nouvelle -Calédonie (Solox 61 et 62) et du Congo.

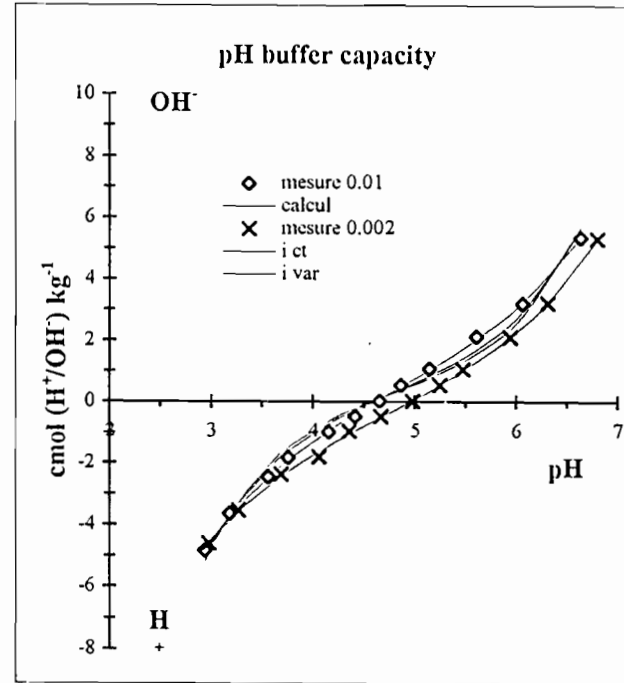
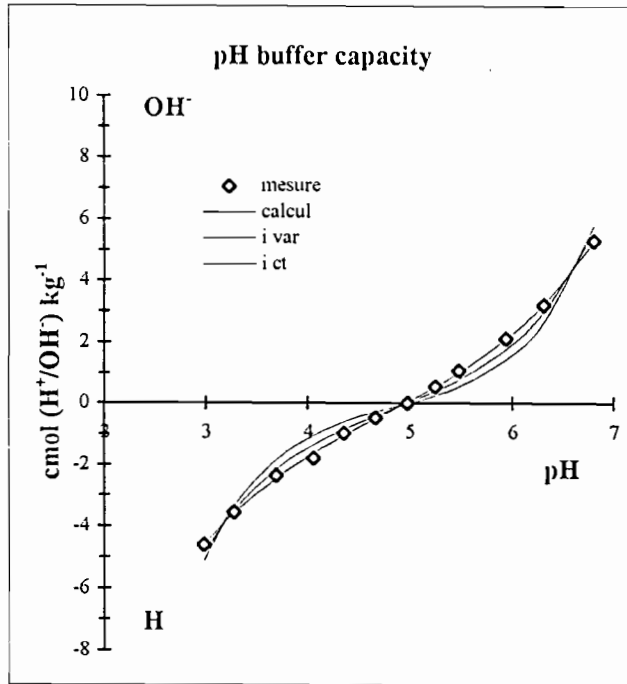
Les résultats obtenus (voir page32 à34) nous permettent de dire les conclusions suivantes :

- * en ce qui concerne les sols de Nouméa on peut dire que le sol a un pouvoir tampon faible. En outre il possède une faible capacité d'échange cationique et une forte capacité d'échange anionique.
- * il faut remarquer que le pouvoir tampon varie suivant la concentration du chlorure de calcium employée





DM11 0.002



* en contre partie les sols du Congo, bien qu'ayant un faible pouvoir tampon comme les sols de Nouvelle-Calédonie, présente, eux, une capacité d'échange cationique importante et une capacité d'échange anionique nulle

IV Conclusion :

L'objectif de ce stage était de m'initier sur certaines techniques d'analyse des sols (pH des sols, capacité d'échange, pouvoir tampon) et d'étudier les possibilités de l'électrodialyse en ce qui concerne l'électrodialyse des sols.

Les résultats obtenues en électrodialyse ne remettent pas en cause le principe de la technique utilisée, il reste toutefois à poursuivre les expériences avant de pouvoir en tirer une conclusion satisfaisante (pour l'instant on en ait encore à l'étape des hypothèses qu'il faut confirmer). Le travail effectué jusque là sur l'électrodialyse va donc être poursuivi.

En ce qui concerne les techniques d'analyses du sol que j'ai utilisées, j'ai pu me rendre compte des difficultés qui peuvent se produire lorsque l'on étudie les sols, en particulier de la complexité du sol de par sa nature variée.

Personnellement, ce stage a été très enrichissant. Il m'a permis de mieux connaître le rôle d'un technicien supérieur qui travaille dans la recherche. En outre, durant ce stage, j'ai pu mieux apprécier l'importance du choix du matériel, des précautions à prendre lorsque l'on manipule et de l'importance du contrôle de la qualité afin de pouvoir à la fin de son travail donner une assurance sur les résultats annoncés mais aussi pour avoir une traçabilité du travail effectué (ce qui est très important en cas d'erreur de manipulation, par exemple)

ANNEXE

Incertitudes absolues sur la verrerie :

erreur sur les fioles jaugées :

	5 ml	10 ml	25 ml	50 ml	100 ml	200 ml	250 ml	1000 ml	2000 ml
<u>Classe A</u>	0.02	0.02	0.03	0.04	0.06	0.1	0.1	0.2	0.4
<u>Classe B</u>	0.03	0.03	0.04	0.06	0.1	0.2	0.2	0.4	0.6

erreur sur les pipettes :

	1 ml	2 ml	5 ml	10 ml	20 ml	25 ml	50 ml	100 ml
<u>Classe A</u>	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.06
<u>Classe B</u>	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.12
<i>temps d'écoulement à 20°C en seconde</i>								
<u>Classe A</u>	5	7	10	15	15	20	25	30
<u>Classe B</u>	10	15	20	25	30	35	40	50

erreur sur la burette :

	1 ml	2 ml	5 ml	10 ml	25 ml	50 ml	100 ml
<u>Classe A</u>	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0.06	0.1
<u>Classe B</u>	0.02	0.02	0.03	0.04	0.08	0.1	0.2
<u>longueur en cm</u>	20 à 27	20 à 27	32 à 40	50 à 60	50 à 60	50 à 60	60 à 70
<i>Temps d'écoulement minimum en seconde</i>							
<u>Classe A</u>	40 à 60	40 à 60	70 à 80	100 à 120	100 à 120	100 à 120	120 à 140
<u>Classe B</u>	30 à 40	30 à 40	50 à 55	70 à 80	70 à 80	70 à 80	80 à 95

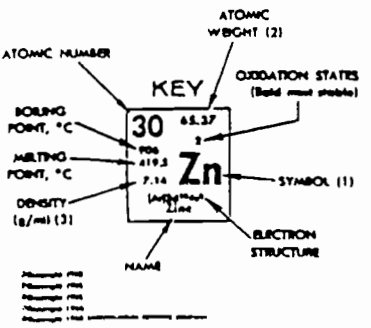
PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

Table of Radioactive Isotopes

GROUP IA		IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII		IX		X		XI		XII		XIII		XIV		XV		XVI		XVII		XVIII																																																																																																																																																																													
1	1.00797 H Hydrogen	2	4.0026 He Helium	3	6.939 Li Lithium	4	9.0122 Be Beryllium	5	9.0122 B Boron	6	12.01115 C Carbon	7	14.00642 N Nitrogen	8	15.9994 O Oxygen	9	18.9984 F Fluorine	10	20.183 Ne Neon	11	22.98977 Na Sodium	12	24.312 Mg Magnesium	13	26.981538 Al Aluminum	14	28.086 Si Silicon	15	30.973762 P Phosphorus	16	32.06 S Sulfur	17	35.453 Cl Chlorine	18	39.948 Ar Argon	19	39.102 K Potassium	20	40.08 Ca Calcium	21	44.956 Sc Scandium	22	47.90 Ti Titanium	23	50.942 V Vanadium	24	51.996 Cr Chromium	25	54.938 Mn Manganese	26	55.847 Fe Iron	27	58.933 Co Cobalt	28	58.71 Ni Nickel	29	63.54 Cu Copper	30	65.37 Zn Zinc	31	69.723 Ga Gallium	32	72.64 Ge Germanium	33	74.922 As Arsenic	34	78.96 Se Selenium	35	79.904 Br Bromine	36	83.80 Kr Krypton	37	85.47 Rb Rubidium	38	87.62 Sr Strontium	39	88.905 Y Yttrium	40	91.224 Zr Zirconium	41	92.906 Nb Niobium	42	92.91 Mo Molybdenum	43	(98) Tc Technetium	44	101.07 Ru Ruthenium	45	102.905 Rh Rhodium	46	106.4 Pd Palladium	47	107.870 Ag Silver	48	112.40 Cd Cadmium	49	114.82 In Indium	50	118.69 Sn Tin	51	121.75 Sb Antimony	52	127.60 Te Tellurium	53	126.904 I Iodine	54	131.30 Xe Xenon	55	132.905 Cs Cesium	56	137.34 Ba Barium	57	138.91 La Lanthanum	72	178.49 Hf Hafnium	73	180.948 Ta Tantalum	74	183.85 W Tungsten	75	186.2 Re Rhenium	76	190.2 Os Osmium	77	193.2 Ir Iridium	78	195.09 Pt Platinum	79	196.967 Au Gold	80	200.59 Hg Mercury	81	204.37 Tl Thallium	82	207.19 Pb Lead	83	208.980 Bi Bismuth	84	(210) Po Polonium	85	(210) At Astatine	86	(222) Rn Radon	87	(223) Fr Francium	88	(226) Ra Radium	89	(227) Ac Actinium	104		58	140.12 Ce Cerium	59	140.907 Pr Praseodymium	60	144.24 Nd Neodymium	61	(147) Pm Promethium	62	150.35 Sm Samarium	63	151.96 Eu Europium	64	157.25 Gd Gadolinium	65	158.925 Tb Terbium	66	162.50 Dy Dysprosium	67	164.930 Ho Holmium	68	167.26 Er Erbium	69	168.934 Tm Thulium	70	173.04 Yb Ytterbium	71	174.97 Lu Lutetium	90	232.0377 Th Thorium	91	(231) Pa Protactinium	92	238.02891 U Uranium	93	(237) Np Neptunium	94	(242) Pu Plutonium	95	(243) Am Americium	96	(247) Cm Curium	97	(247) Bk Berkelium	98	(249) Cf Californium	99	(254) Es Einsteinium	100	(254) Fm Fermium	101	(254) Md Mendelevium	102	(254) No Nobelium	103	(257) Lw Lawrencium

Half-lives are in parentheses where 1, m, h, d and y stand for seconds, minutes, hours, days and years respectively. The symbols describing the mode of decay and resulting radiation are defined as follows:

- α - alpha particle
- β⁻ - beta minus particle
- β⁺ - beta plus particle
- γ - gamma ray
- ε - internal electron capture
- λ - L-capture
- SP - spontaneous fission



- NOTES:**
- (1) Blank - solid; Red - gas; Blue - liquid; Outline - synthetically prepared.
 - (2) Based upon carbon - 12. () indicates most stable or best known isotope.
 - (3) Values for gaseous elements are for liquids or the boiling point.

SARGENT-WELCH
SARGENT-WELCH SCIENTIFIC COMPANY
 7300 LINDER AVENUE, SKOKIE, ILLINOIS 60076
 CHICAGO • CINCINNATI • CLEVELAND • KANSAS CITY • MILWAUKEE • ST. LOUIS
 PHOENIX • PITTSBURGH, P.A. • RICHMOND, CALIF. • TAMPA, FLORIDA

TABLEAU DES MASSES ATOMIQUES

Élément	Symbole	Nombre atomique	Massa atomique	Élément	Symbole	Nombre atomique	Massa atomique
Actinium	Ac	89	227	Mendélévium	Md	101	256
Aluminium	Al	13	26,98	Mercure	Hg	80	200,59
Américium	Am	95	243	Molybdène	Mo	42	95,94
Antimoine	Sb	51	121,75	Néodyme	Nd	60	144,24
Argent	Ag	47	107,87	Néon	Ne	10	20,18
Argon	A	18	39,95	Neptunium	Np	93	237
Arsenic	As	33	74,92	Nickel	Ni	28	58,71
Astato	At	85	210	Niobium	Nb	41	92,91
Azote	N	7	14,007	Nobélium	Nb	102	253
Baryum	Ba	56	137,34	Or	Au	79	197
Berkélium	Bk	97	249	Osmium	Os	76	190,2
Béryllium	Be	4	9,01	Oxygène	O	8	15,9994
Bismuth	Bi	83	209	Palladium	Pd	46	106,4
Bore	B	5	10,81	Phosphore	P	15	30,97
Brome	Br	35	79,91	Platine	Pt	78	195,09
Cadmium	Cd	48	112,40	Plomb	Pb	82	207,19
Calcium	Ca	20	40,08	Plutonium	Pu	94	242
Californium	Cf	98	249	Polonium	Po	84	210
Carbone	C	6	12,011	Potassium	K	19	39,10
Cérium	Ce	58	140,12	Praséodyme	Pr	59	140,91
Césium	Cs	55	132,91	Prométhium	Pm	61	145
Chlore	Cl	17	35,45	Protactinium	Pa	91	231
Chrome	Cr	24	52,00	Radium	Ra	88	226,05
Cobalt	Co	27	58,93	Radon	Rn	86	222
Cuivre	Cu	29	63,54	Rhénium	Ré	75	186,2
Curium	Cm	96	243	Rhodium	Rh	45	102,91
Dysprosium	Dy	66	162,5	Rubidium	Rb	37	85,47
Einsteinium	Es	99	254	Ruthénium	Ru	44	101,1
Erbium	Er	68	167,2	Samarium	Sm	62	150,35
Étain	Sn	50	118,7	Scandium	Sc	21	44,96
Europium	Eu	63	152	Sélénium	Se	34	78,96
Fer	Fe	26	55,85	Silicium	Si	14	28,09
Fermium	Fm	100	253	Sodium	Na	11	22,99
Fluor	F	9	19	Soufre	S	16	32,06
Francium	Fr	87	223	Strontium	Sr	38	87,62
Gadolinium	Gd	64	157,2	Tantale	Ta	73	180,95
Gallium	Ga	31	69,72	Technétium	Tc	43	99
Germanium	Ge	32	72,6	Tellure	Te	52	127,60
Hafnium	Hf	72	178,5	Terbium	Tb	65	158,92
Hélium	He	2	4,003	Thallium	Tl	81	204,37
Holmium	Hu	67	164,93	Thorium	Th	90	232,04
Hydrogène	H	1	1,008	Thullium	Tm	69	168,93
Indium	In	49	114,82	Titane	Ti	22	47,90
Iode	I	53	126,90	Tungstène	W	74	183,85
Iridium	Ir	77	192,2	Uranium	U	92	238,03
Krypton	Kr	36	83,8	Vanadium	V	23	50,94
Lanthane	La	57	138,91	Xénon	Xe	54	131,3
Lithium	Li	3	6,94	Ytterbium	Yb	70	173,04
Lutécium	Lu	71	174,97	Yttrium	Y	39	88,91
Magnésium	Mg	12	24,31	Zinc	Zn	30	65,37
Manganèse	Mn	25	54,94	Zirconium	Zr	40	91,22

QUELQUES VALEURS DE PH

Solution HCl 1N	0
Suc gastrique	1.4
Jus de citron	2.1
Jus d'orange	2.8
Jus de pomme	3
Vinaigre	3
Vin	3.5
Olive	3.8
Banane	4.5
Tomate	4.5
Café noir	5
Beurre	6.2
Eau de pluie	6.5
Lait de vache	6.5
Eau pure à 24°C	7.0
Sang	7.4
Bicarbonate de soude 0.1M	8.4
Borax 0.1M	9.2
Carbonate de calcium saturé	9.4
Solution d'ammoniaque 0.1N	11.1
Solution de soude 1N	14

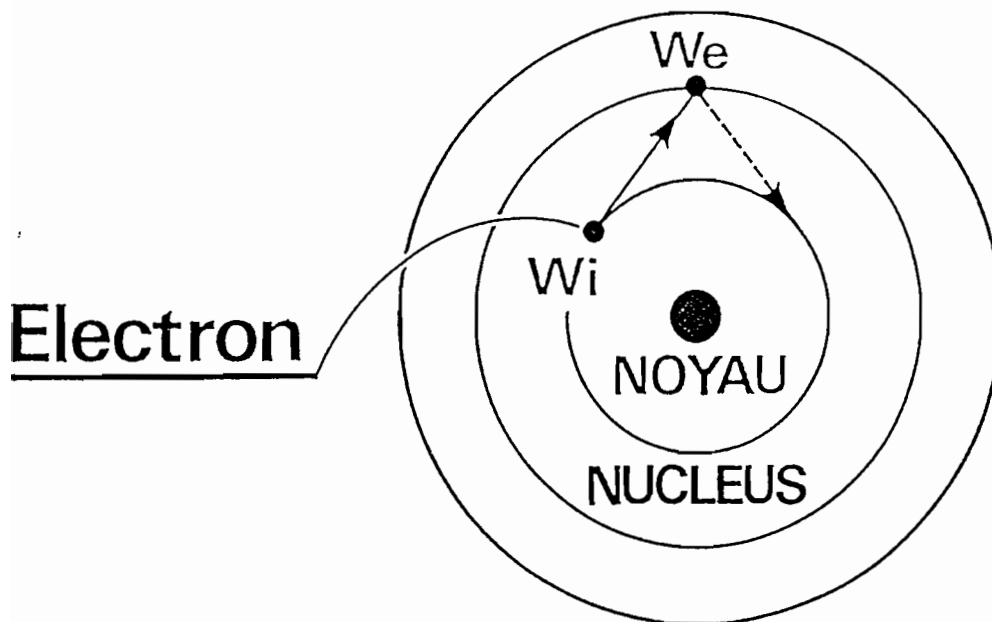
Acronymes et Abréviations

CEA	Capacité d'échange anionique
CEC	Capacité d'échange cationique
Cirad	Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement
Cnrs	Centre national de la recherche scientifique
DEA	Diplôme d'étude approfondie
Ensam	Ecole nationale supérieure d'agronomie de Montpellier
FAO	Food and Agriculture Organization (organisation pour l'alimentation et l'agriculture)
ICP	Inductively Coupled Plasma
Inra	Institut nationale de la recherche agronomique
LCSC	Laboratoire d'étude du comportement des sols cultivés
OMS	Organisation Mondiale pour la Santé
Orstom	Institut français de recherche scientifique
RIO	Réseau informatique intercontinental de l'Ortom

Notion d'ICP

I Principe de l'analyse spectrométrique :

Lorsqu'on excite les atomes d'un élément, les électrons changent de couche en absorbant de l'énergie et émettent une onde lumineuse caractéristique de l'élément, au moment de leur retour sur la couche initiale.



Chaque élément à analyser peut être ainsi caractérisé par sa longueur d'onde.

L'énergie nécessaire pour amener les électrons à changer de couche atomique, est fournie par un générateur à plasma.

L'échantillon introduit dans le plasma voit ses atomes excités par le plasma, et ses électrons changer de couche atomique. Ces électrons, après retour sur la couche initiale, réémettent l'énergie qu'ils ont acquise sous la forme d'un

rayonnement électromagnétique. Celui-ci est composé de longueurs d'onde caractéristiques, correspondant aux différents éléments en présence.

La discrimination de ces longueurs d'onde est effectuée par un système optique dispersif permettant la sélection des différentes longueurs d'onde. Le faisceau lumineux est focalisé par une lentille convergente sur la fente d'entrée du système optique et atteint ensuite un réseau holographique de diffraction. Ce dernier le décompose en raies de différentes longueurs d'onde correspondant aux éléments contenus dans l'échantillon à analyser.

Derrière une fente de sortie, un photomultiplicateur reçoit ce rayonnement pour le transformer en signaux électriques qui sont recueillis. Chaque position angulaire correspond à une longueur d'onde précise. Ainsi, chaque faisceau lumineux caractérise bien l'élément à analyser.

L'intensité du faisceau lumineux capté par le photomultiplicateur est mesurée. Cette intensité est proportionnelle à la concentration de chaque élément à analyser. Ainsi, pour chaque élément à analyser, on peut établir une courbe d'étalonnage et, ensuite, déterminer la concentration de l'élément dans l'échantillon.

II Généralités :

L'analyse par plasma à couple inductif ou ICP est une méthode par laquelle les éléments à analyser sont introduits dans un Plasma d'argon induit par haute fréquence où règne une température de l'ordre de 8000°K. L'échantillon, sous forme d'aérosol ou de fines particules est introduit au cœur du plasma où il est excité.

Chaque élément excité produit alors un spectre caractéristique dont l'intensité lumineuse est directement proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, ce qui permet une analyse quantitative.

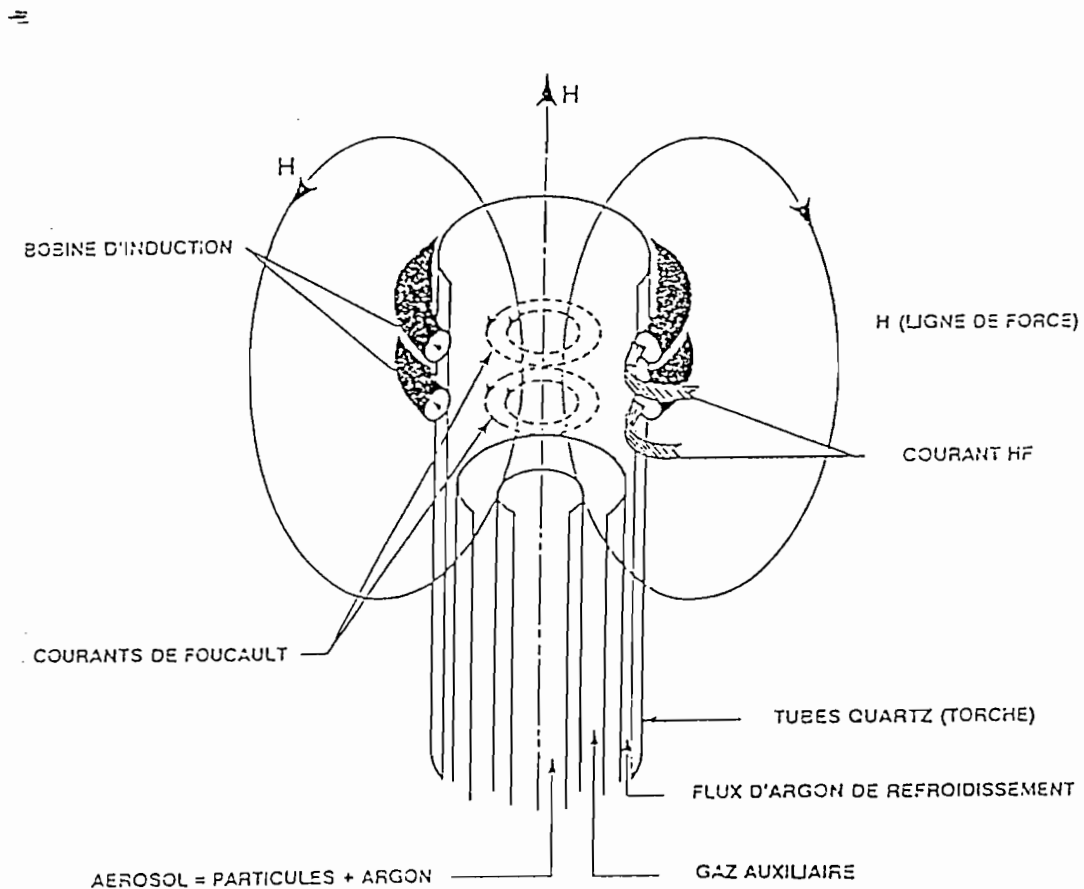
III Le plasma :

Les phénomènes d'émission ont lieu dans un plasma. Un plasma est un gaz plus ou moins ionisé électriquement neutre. le gaz utilisé est de l'argon.

La température très élevée du plasma par rapport à la température d'une flamme permet une meilleure dissociation des espèces chimiques. Ainsi, cette méthode analytique rend possible l'analyse de presque tous les éléments du tableau périodique. La quasi parfaite dissociation des espèces chimiques entraîne une très forte diminution des interférences spectrales.

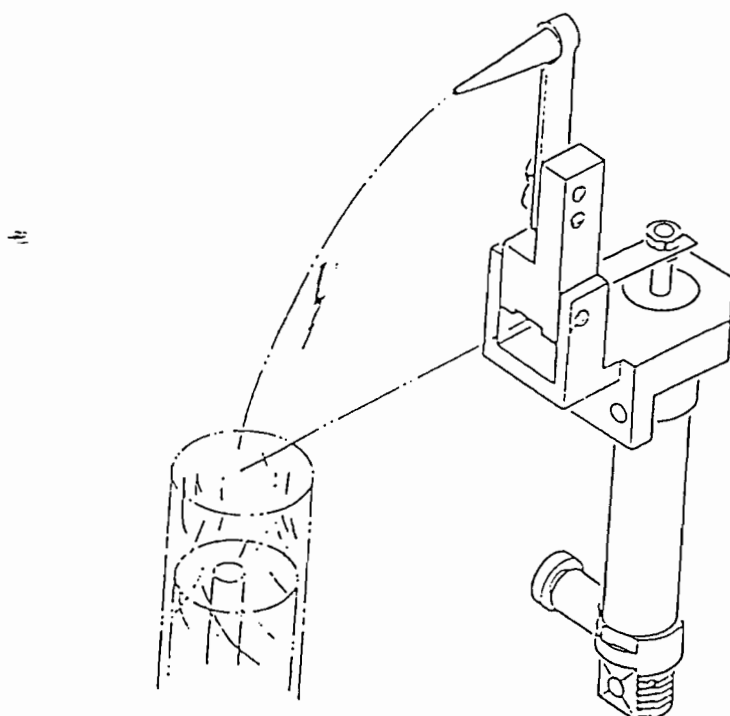
Création du plasma :

Un flux d'argon parcourt un tube de quartz à l'intérieur d'un solénoïde. Les lignes de force, engendrées par la champ magnétique sont dirigées suivant l'axe du solénoïde à l'intérieur du tube et sont sous forme d'ellipse à l'extérieur.



A l'aide d'une électrode en graphite (voir figure page suivante) on amorce la plasma en ionisant partiellement le gaz parcourant la torche.

Les électrons produits sont soumis au champ magnétique induit et circulent suivant l'axe du tube de quartz en décrivant des circuits annulaires. Des courants induits ou de Foucault sont ainsi produit.

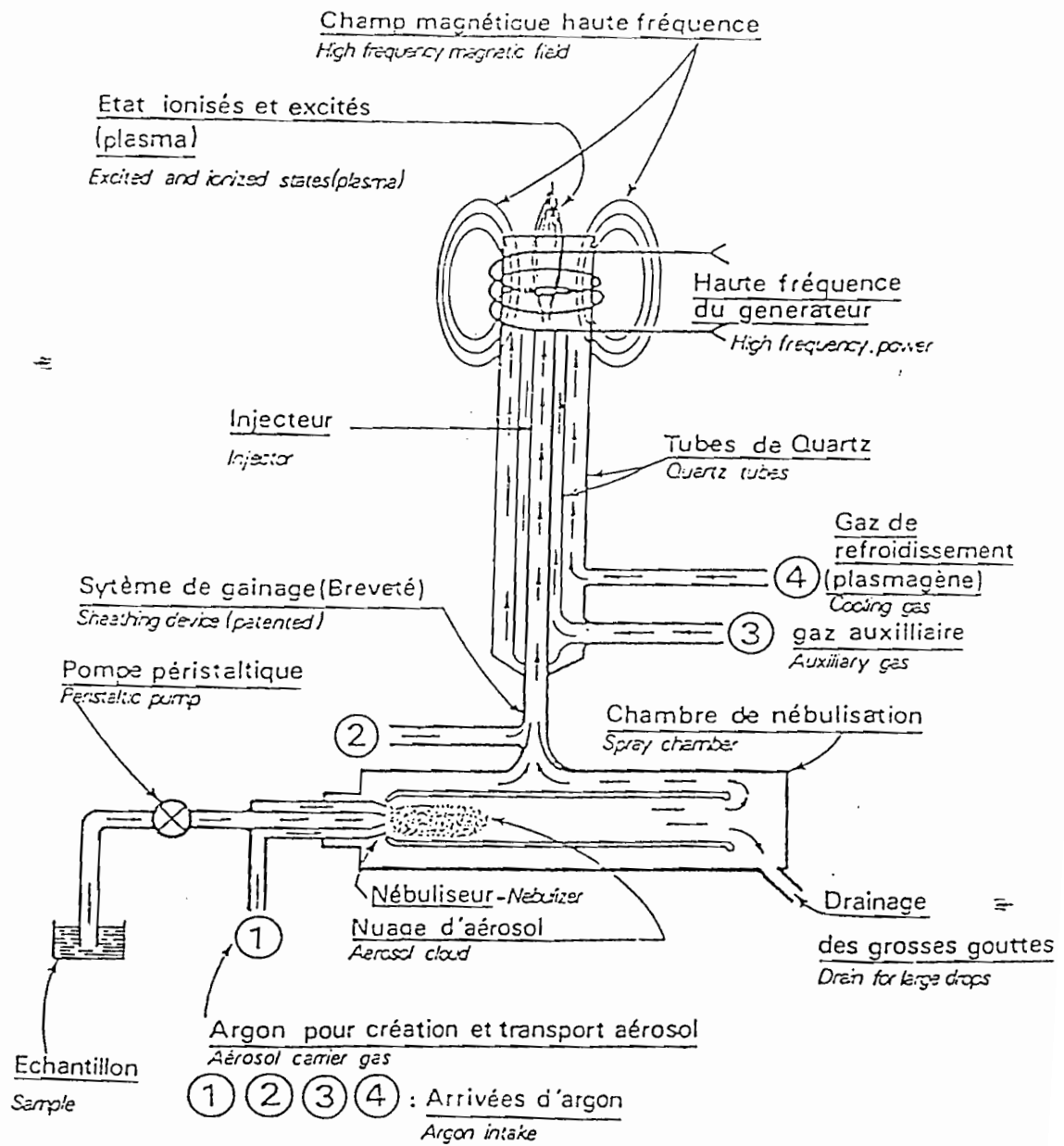


Gaz utilisé :

Le gaz utilisé, l'argon, a été choisi pour plusieurs raisons :

- * facilité d'ionisation
- * bonne conductivité électrique
- * coût raisonnable

Les différentes particules qui transfèrent l'énergie aux atomes des solutions sont des ions d'argon, des atomes d'argon excités, des électrons.



SCHEMA DE PRINCIPE DE LA SOURCE A PLASMA ICP

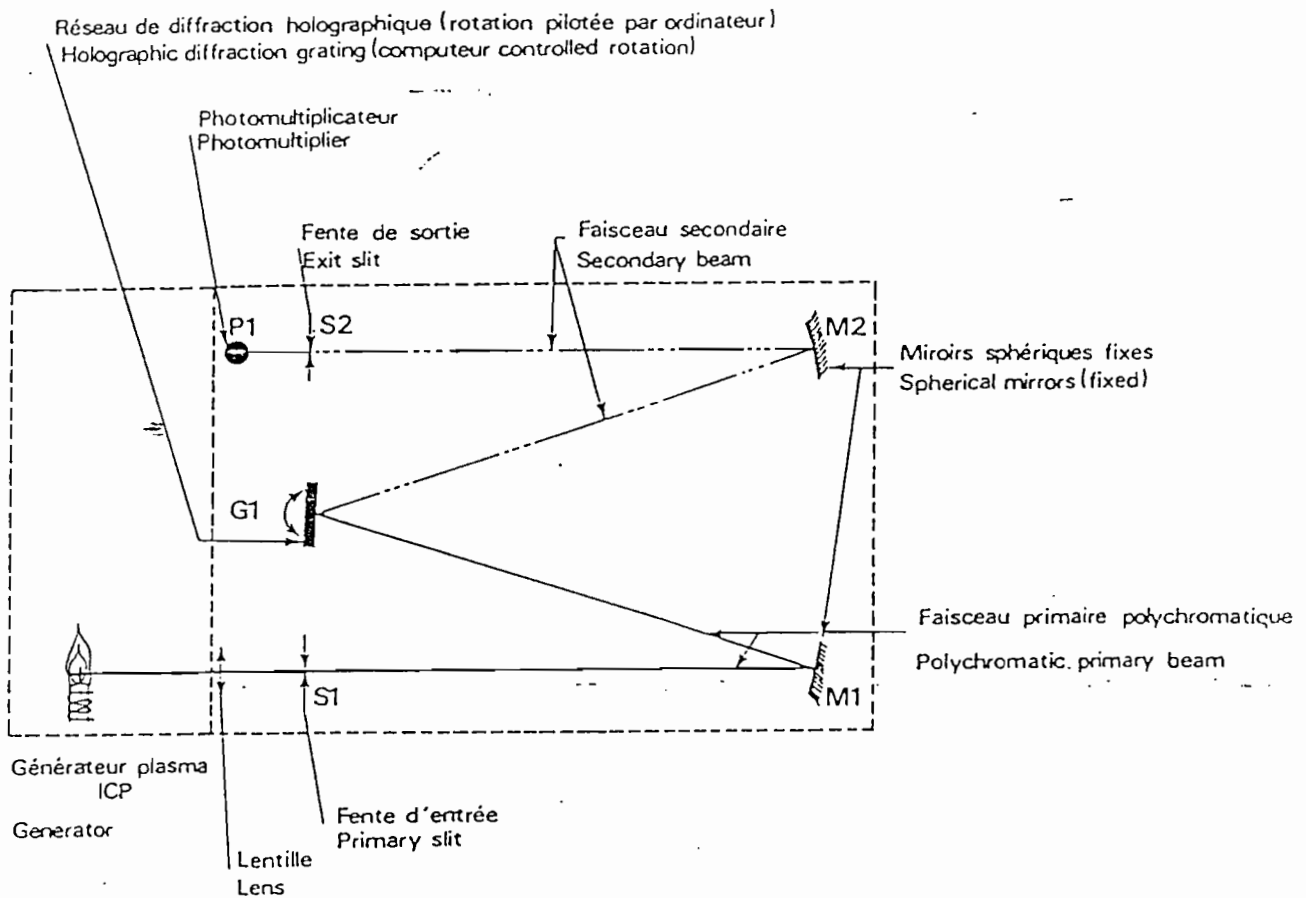
II - 3 Le système optique dispersif :

Le spectre d'émission d'un plasma est extrêmement complexe. Il est principalement constitué de raies spectrales se situant au dessus d'un fond continu. Chaque élément émet ses propres raies à des longueurs d'onde caractéristiques, aussi la précision des résultats dépend-elle de la possibilité de l'appareil de bien séparer ces raies les unes des autres évitant ainsi l'interférence avec des raies spectrales des autres éléments.

Pour atteindre cet objectif, il est possible de placer différents système dispersifs en fonction des besoins nécessaires à analyse.

- * Résolution : Un monochromateur est utilisé comme système optique. Les mesures des différents éléments se font séquentiellement (le réseau est mobile).

- * Vitesse d'analyse : Dans ce cas un polychromateur sera utilisé où à chaque ligne optique correspondra un canal de mesure. Les mesures se font simultanément (le réseau est fixe).

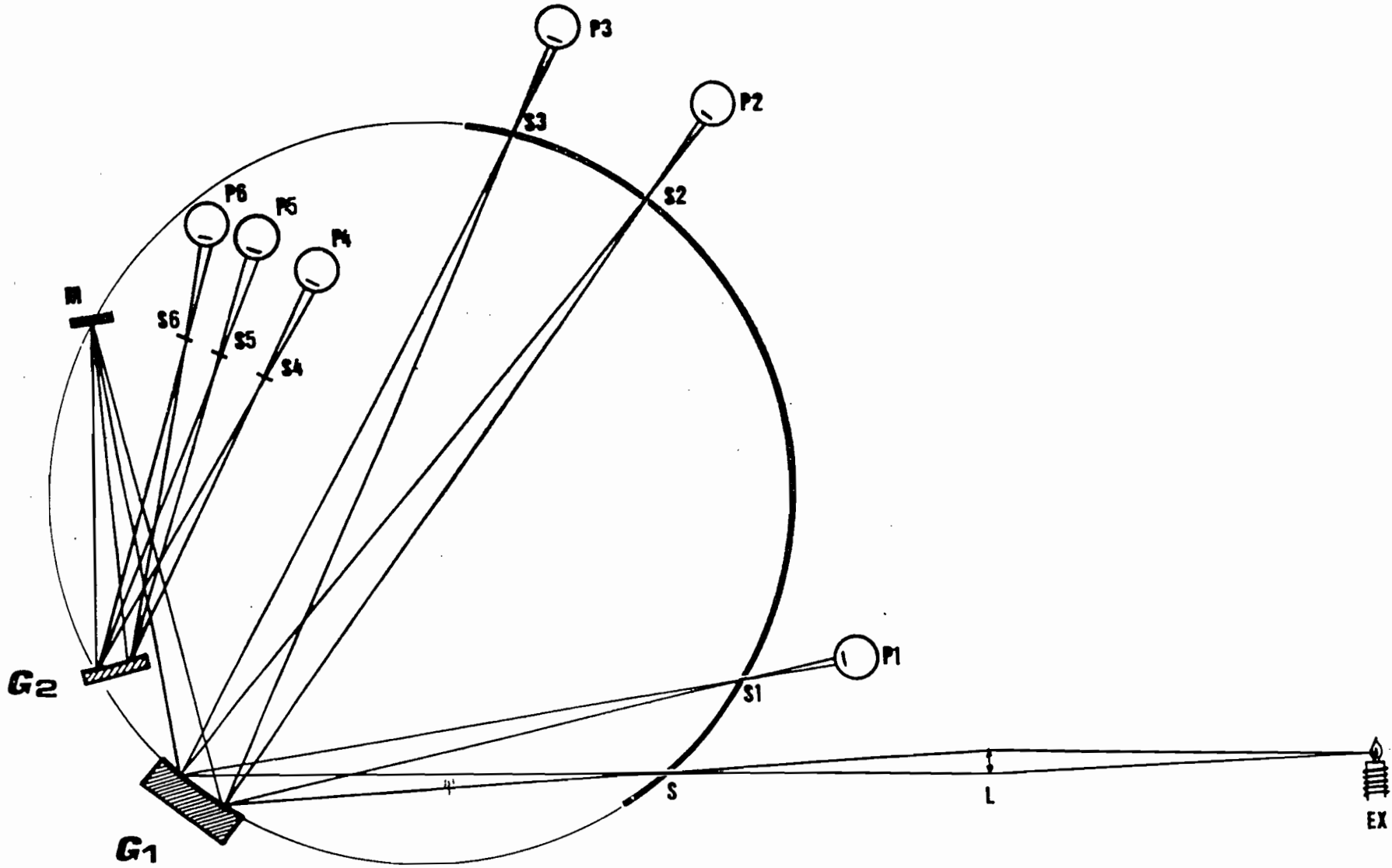


MONOCHOMATEUR HAUTE RESOLUTION
HIGH RESOLUTION MONOCHROMATOR

SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME OPTIQUE SEQUENTIEL (MONOCHROMATEUR)

DRAFT OF SEQUENTIAL OPTICAL SYSTEM (MONOCHROMATOR)

Polychromateur



Résultats de l'électrodialyse

résultat de la mise au point de l'électrodialyse

16/04/1996

80 V

a b c
20.9930977 -19.8776843 2570.20668

temps en s	intensité mA	Q coulombs	Q cumul coulombs	calcul	Δ	Δ^2
0.01	21	0.0	0.0	20.99	0.00690230	0.00004764
1800	16	33.3	33.3	16.23	-0.22615522	0.05114618
3600	12	25.2	58.5	11.26	0.74116026	0.54931853
5400	9	18.9	77.4	8.64	0.35662380	0.12718053
7200	6	13.5	90.9	7.08	-1.08286740	1.17260180
10800	5	19.8	110.7	5.33	-0.32517296	0.10573745
14400	4	16.2	126.9	4.36	-0.36471332	0.13301581
18000	4	14.4	141.3	3.76	0.23959732	0.05740687
21600	4	14.4	155.7	3.35	0.65462346	0.42853188

0.99564451 2.62498671

22/04/96

Deuxième essai

100 V

a b c
21.1677607 -29.0898957 4230.68231

temps en s	intensité mA	Q coulombs	Q cumul coulombs	calcul	Δ	Δ^2
0.01	22	0.0	0.0	21.17	0.83223932	0.69262229
300	21	6.5	6.5	21.17	-0.16773884	0.02813632
600	21	6.3	12.8	21.14	-0.14255652	0.02032236
900	21	6.3	19.1	20.90	0.09661947	0.00933532
1200	20	6.2	25.2	20.31	-0.31149768	0.0970308
1500	19	5.9	31.1	19.43	-0.43461856	0.1888933
1800	18	5.6	36.6	18.39	-0.39453312	0.15565639
2700	15	14.9	51.5	15.10	-0.09707529	0.00942361
3600	13	12.6	64.1	12.19	0.81404874	0.66267534
4500	11	10.8	74.9	9.81	1.19383948	1.42525269
5400	7	8.1	83.0	7.88	-0.87883278	0.77234706
7200	4	9.9	92.9	5.00	-1.00360592	1.00722484
10800	2	10.8	103.7	1.51	0.49371247	0.243752

résultat de la mise au point de l'électrodialyse

23/04/1996 troisième test

100 V

a 22.9469414 b -3.35E+01 c 5079.49763

temps en s	intensité mA	Q coulombs	Q cumul coulombs	calcul	Δ	Δ^2
0.01	24	0.0	0.0	22.95	1.05305862	1.10893247
300	23	7.1	7.1	22.95	0.05306011	0.00281538
600	23	6.9	14.0	22.94	0.06011548	0.00361387
900	23	6.9	20.9	22.83	0.17168066	0.02947425
1200	22	6.8	27.6	22.46	-0.46059852	0.21215100
1500	21	6.5	34.1	21.81	-0.81295239	0.66089159
1800	20	6.2	40.2	20.95	-0.95296641	0.90814498
2100	20	6.0	46.2	19.96	0.03705912	0.00137338
2400	19	5.9	52.1	18.91	0.09051910	0.00819371
2700	18	5.6	57.6	17.84	0.16090481	0.02589036
3000	17	5.3	62.9	16.78	0.21817718	0.04760128
3300	16	5.0	67.8	15.76	0.24406793	0.05956915
3600	15	4.7	72.5	14.77	0.22823000	0.05208893
3900	14	4.4	76.8	13.83	0.16547531	0.02738208
4200	13	4.1	80.9	12.95	0.05389819	0.00290501
4500	12	3.8	84.6	12.11	-0.10636688	0.01131391
4800	11	3.5	88.1	11.31	-0.31395669	0.09856880
5100	11	3.3	91.4	10.57	0.43319541	0.18765826
5400	10	3.2	94.5	9.86	0.13752213	0.01891234
5700	9	2.9	97.4	9.20	-0.19839214	0.03935944
6000	9	2.7	100.1	8.57	0.42805457	0.18323072
6300	8	2.6	102.6	7.98	0.01940010	0.00037636
6600	7	2.3	104.9	7.42	-0.42192954	0.17802454
6900	7	2.1	107.0	6.89	0.10635430	0.01131124
7200	6	2.0	108.9	6.39	-0.39360854	0.15492768
9000	5	9.9	118.8	3.89	1.11482593	1.24283687
12600	5	18.0	136.8	0.55	4.45031595	19.80531201
16200	5	18.0	154.8	-1.55	6.54940567	42.89471467
19800	5	18.0	172.8	-2.99	7.98649092	63.78403716

0.99759159 4.03471072

Test 4

06/05/1996

Compartiment central : KCl + CaCl₂ + MgCl₂

Compartiments latéraux : Tampon acétique pH=4.6 0.4M

100v

membranes	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹ dilution 1/5	K mg L ⁻¹	Ca mmol(1/2 Ca ⁺⁺)	Mg mmol(+)	K mmol(+)
A1	1.712	0.062	0.503	0.009	0.001	0.001
C2	16.881	1.243	0.795	0.084	0.010	0.002
A3	1.461	0.052	0.645	0.007	0.000	0.002
C4	1.544	0.045	1.354	0.008	0.000	0.003
somme				0.108	0.012	0.008

compartiment anionique

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartimen anionique	volume ml	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹ dilution 1/10	K mg L ⁻¹
0.01	28	0	A1	130	0	0	0.076
1800	23	46.35	A2	129	0.037	0	0.061
3600	16	81.9	A3	128	0.093	0	0.153
5400	8	102.3	A4	127	0.132	0	0.111
7200	5	112.65	A5	126	0.169	0	0.109
9000	4	120.6	A6	125	0.211	0	0.1
10800	4	127.8	A7	124	0.233	0	0.163
12600	4	135	A8	123	0.258	0	0.113
14400	4	142.2	A9	122	0.289	0	0.123
16200	4	149.4	A10	121	0.322	0	0.125
18000	4	156.6	A11	120	0.342	0	0.131
19800	4	163.8	A12	119	0.357	0	0.1
21600	4	171	A13	118	0.372	0	0.087
23400	4	178.2	A14	117	0.398	0	0.116

Test 4 06/05/1996

Compartiment central : KCl + CaCl₂ + MgCl₂

Compartiments latéraux : Tampon acétique pH=4.6 0.4M

100v

membranes	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹ dilution 1/5	K mg L ⁻¹	Ca mmol(1/2 Ca ⁺⁺)	Mg mmol(+)	K mmol(+)
A1	1.712	0.062	0.503	0.009	0.001	0.001
C2	16.881	1.243	0.795	0.084	0.010	0.002
A3	1.461	0.052	0.645	0.007	0.000	0.002
C4	1.544	0.045	1.354	0.008	0.000	0.003
somme				0.108	0.012	0.008

compartiment anionique

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartimen anionique	volume ml	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹ dilution 1/10	K mg L ⁻¹
0.01	28	0	A1	130	0	0	0.076
1800	23	46.35	A2	129	0.037	0	0.061
3600	16	81.9	A3	128	0.093	0	0.153
5400	8	102.3	A4	127	0.132	0	0.111
7200	5	112.65	A5	126	0.169	0	0.109
9000	4	120.6	A6	125	0.211	0	0.1
10800	4	127.8	A7	124	0.233	0	0.163
12600	4	135	A8	123	0.258	0	0.113
14400	4	142.2	A9	122	0.289	0	0.123
16200	4	149.4	A10	121	0.322	0	0.125
18000	4	156.6	A11	120	0.342	0	0.131
19800	4	163.8	A12	119	0.357	0	0.1
21600	4	171	A13	118	0.372	0	0.087
23400	4	178.2	A14	117	0.398	0	0.116

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartimen anionique	volume ml	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹ dilution 1/10	K mg L ⁻¹
0.01	28	0	A1	130	0	0	0.076
1800	23	46.35	A2	129	0.037	0	0.061
3600	16	81.9	A3	128	0.093	0	0.153
5400	8	102.3	A4	127	0.132	0	0.111
7200	5	112.65	A5	126	0.169	0	0.109
9000	4	120.6	A6	125	0.211	0	0.1
10800	4	127.8	A7	124	0.233	0	0.163
12600	4	135	A8	123	0.258	0	0.113
14400	4	142.2	A9	122	0.289	0	0.123
16200	4	149.4	A10	121	0.322	0	0.125
18000	4	156.6	A11	120	0.342	0	0.131
19800	4	163.8	A12	119	0.357	0	0.1
21600	4	171	A13	118	0.372	0	0.087
23400	4	178.2	A14	117	0.398	0	0.116

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartimen anionique	volume ml	Ca nmol(1/2 Ca ⁺⁺)	Mg nmol(+)	K nmol(+)
0.01	28	0	A1	130	0.000	0.000	0.003
1800	23	46.35	A2	129	0.002	0.000	0.002
3600	16	81.9	A3	128	0.006	0.000	0.005
5400	8	102.3	A4	127	0.008	0.000	0.004
7200	5	112.65	A5	126	0.011	0.000	0.004
9000	4	120.6	A6	125	0.013	0.000	0.003
10800	4	127.8	A7	124	0.014	0.000	0.005
12600	4	135	A8	123	0.016	0.000	0.004
14400	4	142.2	A9	122	0.018	0.000	0.004
16200	4	149.4	A10	121	0.019	0.000	0.004
18000	4	156.6	A11	120	0.020	0.000	0.004
19800	4	163.8	A12	119	0.021	0.000	0.003
21600	4	171	A13	118	0.022	0.000	0.003
23400	4	178.2	A14	117	0.023	0.000	0.003

Compartiment central								
temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartimen échantillon	volume ml	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹ dilution 1/10	K mg L ⁻¹	
blanc		0	0	130	4.979	0.59	0.687	
0.01	28	0	E1	130	4.542	0.520	0.468	
1800	23	46.35	E2	129	1.490	0.176	0.181	
3600	16	81.9	E3	128	0.398	0.048	0.138	
5400	8	102.3	E4	127	0.102	0.016	0.091	
7200	5	112.65	E5	126	0.052	0.000	0.089	
9000	4	120.6	E6	125	0.041	0.000	0.128	
10800	4	127.8	E7	124	0.037	0.000	0.140	
12600	4	135	E8	123	0.036	0.004	0.140	
14400	4	142.2	E9	122	0.034	0.000	0.171	
16200	4	149.4	E10	121	0.032	0.000	0.153	
18000	4	156.6	E11	120	0.035	0.007	0.145	
19800	4	163.8	E12	119	0.037	0	0.166	
21600	4	171	E13	118	0.036	0	0.135	
23400	4	178.2	E14	117	0.048	0	0.219	
temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartimen échantillon	volume ml	Ca mmol(1/2 Ca ⁺⁺)	Mg mmol(+)	K mmol(+)	
0.01	28	0	E1	130	0.295	0.056	0.016	
1800	23	46.35	E2	129	0.096	0.019	0.006	
3600	16	81.9	E3	128	0.025	0.005	0.005	
5400	8	102.3	E4	127	0.006	0.002	0.003	
7200	5	112.65	E5	126	0.003	0.000	0.003	
9000	4	120.6	E6	125	0.003	0.000	0.004	
10800	4	127.8	E7	124	0.002	0.000	0.004	
12600	4	135	E8	123	0.002	0.000	0.004	
14400	4	142.2	E9	122	0.002	0.000	0.005	
16200	4	149.4	E10	121	0.002	0.000	0.005	
18000	4	156.6	E11	120	0.002	0.001	0.004	
19800	4	163.8	E12	119	0.002	0.000	0.005	
21600	4	171	E13	118	0.002	0.000	0.004	
23400	4	178.2	E14	117	0.003	0.000	0.007	

compartiment catodique								
temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartimen cationique	volume ml	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹ dilution 1/10	K mg L ⁻¹	
0.01	28	0.0	C1	130	0.135	0	0.038	
1800	23	46.4	C2	129	0.431	0.06	0.575	
3600	16	81.9	C3	128	1.432	0.217	0.7	
5400	8	102.3	C4	127	2.342	0.322	0.821	
7200	5	112.7	C5	126	2.851	0.391	0.828	
9000	4	120.6	C6	125	3.198	0.427	0.844	
10800	4	127.8	C7	124	3.524	0.449	0.824	
12600	4	135.0	C8	123	3.796	0.473	0.896	
14400	4	142.2	C9	122	3.968	0.483	0.85	
16200	4	149.4	C10	121	4.188	0.524	0.878	
18000	4	156.6	C11	120	4.227	0.531	0.89	
19800	4	163.8	C12	119	4.362	0.535	0.936	
21600	4	171	C13	118	4.484	0.538	0.995	
23400	4	178.2	C14	117	4.708	0.552	0.933	
temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartimen cationique	volume ml	Ca mmol(1/2 Ca ²⁺)	Mg mmol(+)	K mmol(+)	
0.01	28	0.0	C1	130	0.009	0.000	0.001	
1800	23	46.4	C2	129	0.028	0.006	0.019	
3600	16	81.9	C3	128	0.091	0.023	0.023	
5400	8	102.3	C4	127	0.148	0.034	0.027	
7200	5	112.7	C5	126	0.179	0.041	0.027	
9000	4	120.6	C6	125	0.199	0.044	0.027	
10800	4	127.8	C7	124	0.218	0.046	0.026	
12600	4	135.0	C8	123	0.233	0.048	0.028	
14400	4	142.2	C9	122	0.242	0.048	0.027	
16200	4	149.4	C10	121	0.253	0.052	0.027	
18000	4	156.6	C11	120	0.253	0.052	0.027	
19800	4	163.8	C12	119	0.259	0.052	0.028	
21600	4	171	C13	118	0.264	0.052	0.030	
23400	4	178.2	C14	117	0.275	0.053	0.028	

Test 5 07/05/1996

Compartiment central : KCl + CaCl₂ + MgCl₂

Compartiments latéraux : Tampon acétique pH=4.6 0.4M

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartiment cationique	volume ml	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	K mg L ⁻¹	Na mg L ⁻¹	S-SO ₄ mg L ⁻¹	N-NH ₄ mg L ⁻¹	Cl mg L ⁻¹
0.01	16.5	0	C1	130	0.075	0	0	dilution 1/10 1.901	9.36	13.48	1.87
1800	15.2	28.515	C2	129	0.068	0	0.158	5.641	10.47	13.59	6.71
3600	11.2	52.245	C3	128	0.116	0	0.437	7.222	12.78	13.91	7.54
5400	7.56	68.931	C4	127	0.327	0	0.542	7.803	14.88	13.91	7.85
7200	3.85	79.0935	C5	126	0.484	0.025	0.552	7.994	15.99	13.7	8.15
9000	1.68	83.865	C6	125	0.545	0.038	0.515	8.105	16.52	13.48	8.15
10800	0.63	85.8777	C7	124	0.576	0.052	0.559	8.166	16.85	13.26	8.56
12600	0.399	86.8038	C8	123	0.596	0.048	0.604	8.216	17.06	13.59	8.14
14400	0.257	87.3942	C9	122	0.596	0.065	0.6	8.217	16.96	13.37	8.32
16200	0.229	87.8316	C10	121	0.612	0.058	0.608	8.234	17.1	13.26	8.11
18000	0.22	88.2357	C11	120	0.61	0.069	0.586	8.321	17.03	13.48	8.52

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartiment cationique	volumc ml	Ca mmol(1/2 Ca ^{**})	Mg mmol(+)	K mmol(+)	Na mmol(+)	S-SO ₄ mmol(-)	N-NH ₄ mmol(+)	Cl mmol(-)
0.01	16.5	0	C1	130	0.005	0.000	0.000	0.107	0.759	1.252	0.069
1800	15.2	28.515	C2	129	0.004	0.000	0.005	0.316	0.843	1.252	0.244
3600	11.2	52.245	C3	128	0.007	0.000	0.014	0.402	1.020	1.272	0.272
5400	7.56	68.931	C4	127	0.021	0.000	0.018	0.431	1.179	1.262	0.281
7200	3.85	79.0935	C5	126	0.030	0.003	0.018	0.438	1.257	1.233	0.290
9000	1.68	83.865	C6	125	0.034	0.004	0.016	0.440	1.288	1.204	0.287
10800	0.63	85.8777	C7	124	0.036	0.005	0.018	0.440	1.303	1.174	0.299
12600	0.399	86.8038	C8	123	0.037	0.005	0.019	0.439	1.309	1.194	0.282
14400	0.257	87.3942	C9	122	0.036	0.007	0.019	0.436	1.291	1.165	0.286
16200	0.229	87.8316	C10	121	0.037	0.006	0.019	0.433	1.291	1.146	0.277
18000	0.22	88.2357	C11	120	0.037	0.007	0.018	0.434	1.275	1.155	0.288

Tcsi 3 07/05/1996

Compartiment central : KCl + CaCl2 + MgCl2

Compartiments latéraux : Tampon acétique pH=4.6 0.4M

80v

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartiment échantillon	volume ml	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	K mg L ⁻¹	Na mg L ⁻¹ dilution 1/10	S-SO ₄ mg L ⁻¹	N-NH ₄ mg L ⁻¹	Cl mg L ⁻¹
blanc		0		130	4.573	0.474	0.361	1.857	0.000	0.000	13.770
0.01	16.5	0	E1	130	4.420	0.447	0.436	1.877	0.000	0.000	13.460
1800	15.2	28.515	E2	129	2.131	0.180	0.183	0.880	0.000	0.000	7.180
3600	11.2	52.245	E3	128	0.739	0.019	0.073	0.380	0.000	0.000	3.010
5400	7.56	68.931	E4	127	0.182	0.000	0.061	0.191	0.000	0.000	1.090
7200	3.85	79.0935	E5	126	0.016	0.000	0.091	0.135	0.000	0.000	0.000
9000	1.68	83.865	E6	125	0.000	0.000	0.091	0.124	0.000	0.000	0.000
10800	0.63	85.8777	E7	124	0.000	0.000	0.123	0.126	0.000	0.000	0.000
12600	0.399	86.8038	E8	123	0.000	0.000	0.085	0.125	0.000	0.000	0.000
14400	0.257	87.3942	E9	122	0.000	0.000	0.147	0.120	0.000	0.000	0.000
16200	0.229	87.8316	E10	121	0.000	0.000	0.070	0.119	0.000	0.000	0.000
18000	0.22	88.2357	E11	120	0.000	0.000	0.057	0.119	0.000	0.000	0.000

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartiment échantillon	volume ml	Ca mmol(1/2 Ca ⁺⁺)	Mg mmol(+)	K mmol(+)	Na mmol(+)	S-SO ₄ mmol(-)	N-NH ₄ mmol(+)	Cl mmol(-)
0.01	16.5	0.000	E1	130	0.287	0.048	0.014	0.106	0.000	0.000	0.494
1800	15.2	28.515	E2	129	0.137	0.019	0.006	0.049	0.000	0.000	0.261
3600	11.2	52.245	E3	128	0.047	0.002	0.002	0.021	0.000	0.000	0.109
5400	7.56	68.931	E4	127	0.012	0.000	0.002	0.011	0.000	0.000	0.039
7200	3.85	79.094	E5	126	0.001	0.000	0.003	0.007	0.000	0.000	0.000
9000	1.68	83.865	E6	125	0.000	0.000	0.003	0.007	0.000	0.000	0.000
10800	0.63	85.878	E7	124	0.000	0.000	0.004	0.007	0.000	0.000	0.000
12600	0.399	86.804	E8	123	0.000	0.000	0.003	0.007	0.000	0.000	0.000
14400	0.257	87.394	E9	122	0.000	0.000	0.005	0.006	0.000	0.000	0.000
16200	0.229	87.832	E10	121	0.000	0.000	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000
18000	0.22	88.236	E11	120	0.000	0.000	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000

Test 5 #####

Compartiment central : KCl + CaCl₂ + MgCl₂
 Compartiments latéraux : Tampon acétique pH=4.6 0.4M

80A

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartiment anionique	volume ml	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	K mg L ⁻¹	Na mg L ⁻¹	S-SO ₄ mg L ⁻¹	N-NH ₄ mg L ⁻¹	Cl mg L ⁻¹
0.01	16.5	0.00	A1	130	0.063	0	0.102	1.743	10.72	13.37	2.1
1800	15.2	28.52	A2	129	0.057	0	0.165	4.791	10.2	12.94	9.58
3600	11.2	52.25	A3	128	0.052	0	0.198	6.511	10.22	12.61	13.27
5400	7.56	68.93	A4	127	0.035	0	0.121	7.448	10.02	12.32	16.63
7200	3.85	79.09	A5	126	0.03	0	0.09	7.973	9.87	11.96	17.58
9000	1.68	83.87	A6	125	0.022	0	0.135	8.32	9.67	11.52	18.29
10800	0.63	85.88	A7	124	0.016	0	0.164	8.531	9.35	10.37	19
12600	0.399	86.80	A8	123	0.012	0	0.185	8.606	9.41	10.65	19.23
14400	0.257	87.39	A9	122	0.009	0	0.11	8.736	9.23	9.91	19.47
16200	0.229	87.83	A10	121	0.014	0	0.213	8.752	9.28	9.81	19.7
18000	0.22	88.24	A11	120	0	0	0.145	8.841	9.26	9.58	19.93

temps en s	intensité mA	Q cumul coulombs	compartiment anionique	volume ml	Ca mol(1/2 Ca ⁺)	Mg mmol(+)	K mmol(+)	Na mmol(+)	S-SO ₄ mmol(-)	N-NH ₄ mmol(+)	Cl mmol(-)
0.01	16.5	0	A1	130	0.004	0.000	0.003	0.099	0.869	1.242	0.077
1800	15.2	28.515	A2	129	0.004	0.000	0.005	0.269	0.821	1.192	0.349
3600	11.2	52.245	A3	128	0.003	0.000	0.006	0.362	0.816	1.153	0.479
5400	7.56	68.931	A4	127	0.002	0.000	0.004	0.411	0.794	1.118	0.596
7200	3.85	79.0935	A5	126	0.002	0.000	0.003	0.437	0.776	1.076	0.625
9000	1.68	83.865	A6	125	0.001	0.000	0.004	0.452	0.754	1.029	0.645
10800	0.63	85.8777	A7	124	0.001	0.000	0.005	0.460	0.723	0.963	0.665
12600	0.399	86.8038	A8	123	0.001	0.000	0.006	0.460	0.722	0.936	0.667
14400	0.257	87.3942	A9	122	0.001	0.000	0.003	0.463	0.702	0.864	0.670
16200	0.229	87.8316	A10	121	0.001	0.000	0.007	0.460	0.700	0.848	0.672
18000	0.22	88.2357	A11	120	0.000	0.000	0.004	0.461	0.693	0.821	0.675

membranes

Test 5 07/05/1996

Compartment central : KCl + CaCl₂ + MgCl₂

Compartiments latéraux : Tampon acétique pH=4.6 0.4M

30v

membranes	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	K mg L ⁻¹	Na mg L ⁻¹	S-SO ₄ mg L ⁻¹ dilution 1/5	N-NH ₄ mg L ⁻¹	Cl mg L ⁻¹
A1	1.919	0.051	0.355	1.41	2613	0.74	747.4
C2	75.403	9.106	6.007	120	2643	367.4	0
A3	2.81	0.095	0.444	1.728	2674	0.52	866
C4	2.649	0.138	2.353	194	2704	773.7	0

membranes	Ca mmol(1/2 Ca ⁺⁺)	Mg mmol(+)	K mmol(+)	Na mmol(+)	S-SO ₄ mmol(-)	N-NH ₄ mmol(+)	Cl mmol(-)
A1	0.010	0.000	0.001	0.006	16.301	0.005	2.108
C2	0.376	0.075	0.015	0.522	16.488	2.624	0.000
A3	0.014	0.001	0.001	0.008	16.681	0.004	2.443
C4	0.013	0.001	0.006	0.843	16.868	5.526	0.000
somme	0.413	0.077	0.023	1.379	66.338	8.160	4.551

ΛΙΧΧ

Bibliographie

AFNOR, *Juillet 1973*, solutions étalons pour l'étalonnage d'un pHmètre

AFNOR, *1994*, qualité des sols

BLAISE Denis, *1988*, guide des analyses courantes en pédologie

DOULBEAU Sylvie, *1991*, Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol. Application à la séparation des formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau, *cahier Orstom*

D.J GREENLAND & M.H.B HAYES, *1983*, The chemistry of soil constituents

Hanbook of Chemistry and physics, 1988

D.R KEENY, R.H MILLERAND & A.L.PACE, *1982*, Methode of soil analysis part 2

R.LABAYRU, Transport of cations accross inorganic membranes by electro dialysis in an electric cell, *Periodique chemical engineering research & design*

K.TAKAHAMI, Multi stage electro dialysis for separal of 2 metals ions species Na and K, *periodique S of chemical eegineering of Japan*

G.VIVIN, *1957*, Mesure et régulation du pH. Génie chimique