

REPUBLIKA DEMOKRATIKY MALAGASY
Tanindrazana — Talem Pisavokana — Faianahana

FOIBEM-PIRENENA MOMBANA NY FIKAROHANA
AMPIHARINA AMIN' NY FAMPANDROSCANA
NY AMBANIVOHITRA

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
APPLIQUÉE AU DEVELOPPEMENT RURAL

DÉPARTEMENT DE RECHERCHES AGRO. GÉNÉRIQUES
B.P. 1444 — Tél. 402-78
TANANARIVE

R A P P O R T D E S T A G E
A U X
S E R V I C E S S C I E N T I F I Q U E S
C E N T R A U X

=====

du 15 Novembre 1978
au
16 Avril 1979

RAZAFINDRABE
Andrianirina Joseph.

P L A N G E N E R A L

I. ETUDE DES ARGILES

A. Extraction des argiles

1. Cas des sols normaux
2. Cas des sols carbonatés
3. Cas des sols salés

B. Analyse chimique (attaque triacide)

C. Analyse thermique

1. Analyse thermique différentielle
2. Analyse thermopondérale

D. Diffraction rayons X

1. Principe de l'appareil
2. Enregistrement des spectres X
3. Déterminations des équidistances
4. Applications

E. Examen au microscope électronique

1. Principe de fonctionnement
2. Préparation des échantillons
3. Examen au microscope
4. Microdiffraction d'électrons

II. ETUDE DES MATIERES ORGANIQUES

A. Dosage de carbone

1. par voie humide : volumétrie
colorimétrie
2. par voie sèche

B. Technique d'extraction de la matière humique.

1. Principe général

- a) Extraction : à l'acide phosphorique
- b) extraction au pyrophosphate
- c) extraction à la soude
- d) résidu insoluble

2. Fonctionnement des acides humiques par électrophorèse sur papier

- a) Principe
- b) Mode opératoire
- c) Exploitation de l'intégrale

C. Applications

D. Dosage de l'azote

III. ETUDE DES SOLS SALES

- A. Pate saturée
- B. Extrait aux 1/2, 1/5, 1/10
- C. Dosages des cations et anions
- D. APPLICATIONS et INTERPRETATION

IV. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

A. Bases physiques

- 1. Historique
- 2. Principe de l'émission et de l'absorption

B. Propriétés des sources d'atomes

C. Spectromètres d'absorption atomique

D. Dynamique des réactions dans les flammes

E. Interférences

F. Applications à l'analyse des roches et des sols

H. Applications par la détermination des éléments minéraux

V. ANALYSE DES EAUX

CATIONS

- 1. Sodium
- 2. Potassium
- 3. Magnésium
- 4. Calcium

ANIONS

- 1. Carbonates, Bicarbonates, CO₂
- 2. Chlorures
- 3. Sulfates
- 4. Phosphates
- 5. Silice

P R E F A C E

A l'issue de ce stage dans les laboratoires communs des Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM Bondy, je tiens à remercier vivement Monsieur RATSIMBAZAFY Claude, Chef du Département de Recherches Agronomiques et Monsieur JEAN-LUC THIAIS, Conseiller technique, Chef de Laboratoire de Pédologie qui ont bien voulu m'accorder leur confiance pour pouvoir suivre cette formation durant 5 mois, formation qui a été profitable et m'a vraiment beaucoup apporté du point de vue pratique et théorique. Je tiens également à remercier le Directeur Général de l'ORSTOM ainsi que le Directeur des Services Scientifiques Centraux, Monsieur le Professeur DABIN, Inspecteur Général de Recherche, Chef de Service des laboratoires communs, sans oublier tous les chefs de service, entre autres Monsieur PINTA, Directeur de Recherche, Chef de laboratoire de Spectrographie et Monsieur PELLOUX, Chef de Service de Chimie du Sol ainsi que les dévoués techniciens dont les conseils et la collaboration m'ont été si précieux.

Avant la fin de cette période passée à Bondy, j'ai eu le privilège de rédiger un rapport sur les points essentiels de mes activités, rapport qui est à la fois un témoignage de ma formation et un document technique de travail.

En effet, le rôle d'un technicien de recherche n'est pas seulement d'obtenir des résultats indiscutables dans les meilleures conditions analytiques; il doit aussi un animateur dans le dialogue entre le pédologue et le chercheur. Ce rôle est indispensable pour une bonne compréhension des résultats devant conduire à leur utilisation optimale.

- 2 JANV 1980



RAZAFINDRABE
Andriahina Joseph

I. ETUDES DES ARGILES

Les argiles proviennent de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que les feldspaths, micas, amphiboles, pyroxènes et par suite constituent l'essentiel du "complexe d'altération". Elles présentent une structure finement cristalline, en feuillets à écartement caractéristiques pour un type donné. Malgré cette structure microcristalline, les argiles sont douées de propriétés colloïdales en raison de la finesse des particules, de leurs charges électriques. On peut distinguer quatre grandes familles:

1° La kaolinite, la plus pauvre en silice, offre des propriétés colloïdales peu accentuées; les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau, ni cations dans leur intervalle, les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant de bases sont donc réduits.

2° Les montmorillonites, sont les plus riches en silice que la kaolinite. Les propriétés colloïdales, absorption d'eau et fixation de cations sont très marquées, les feuillets plus espacés que ceux de la kaolinite, pouvant s'écarter plus ou moins.

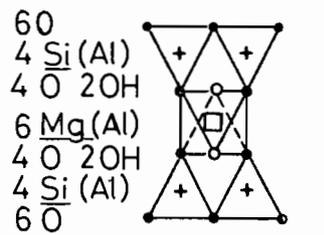
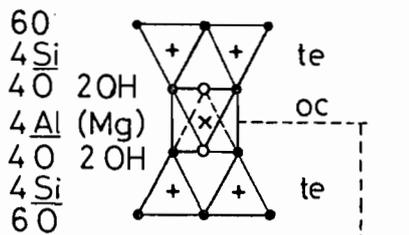
3° Les illites; Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice; il offre des caractères et des propriétés proches de ceux de micas; les propriétés des illites sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes; en particulier certains illites montrent un pouvoir de gonflement notable (vermiculite), d'autres par contre, ont un réseau fixe (illite).

4° Les attapulgites sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés; elles sont souvent magnésiennes.

Les planches 1, 2 et 3 illustrent les structures respectives de ces quatre grandes familles.

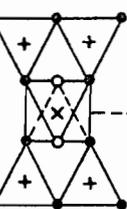
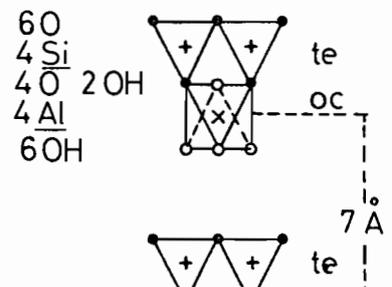
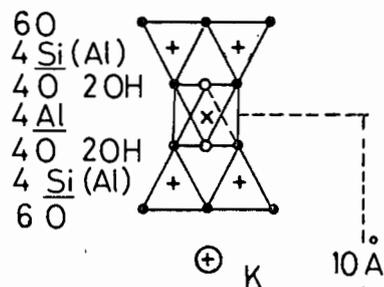
A. EXTRACTION DES ARGILES

Pour étudier les argiles dans les sols, la première chose à faire consiste à extraire la fraction fine du sol (éléments inférieurs à 2μ) par une méthode de sédimentation, par exemple siphonage après dispersion complète et sédimentation d'une durée de 16 heures sur une hauteur de 20 cm.



MONTMORILLONITE

CHLORITE



ILLITE

KAOLINITE

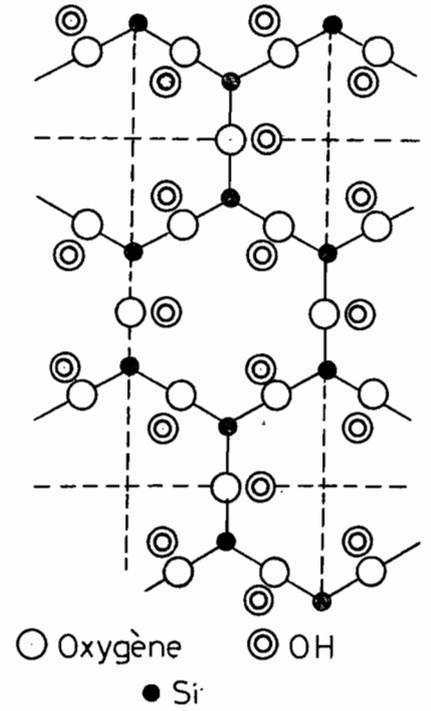
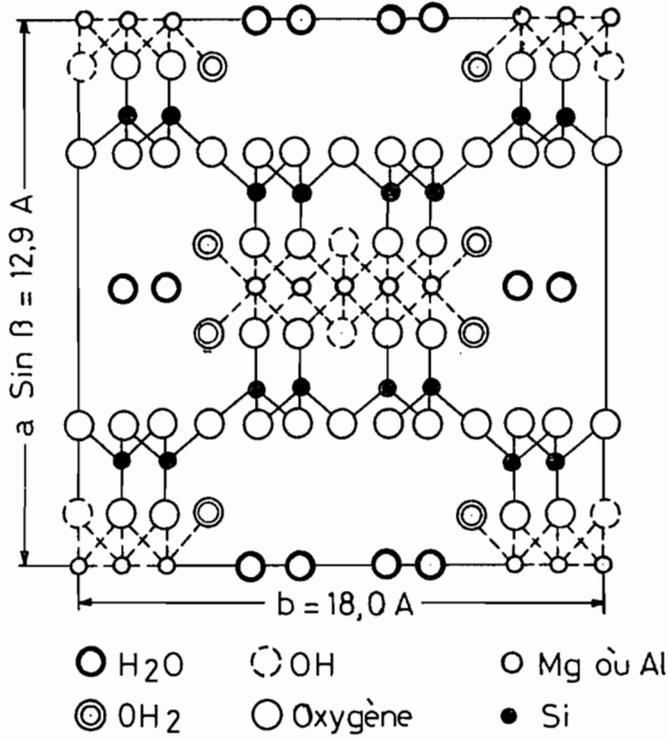
LEGENDE		
Si : +	Al : x	Mg : □
K : ⊕	OH : ○	O : •

Planche 2

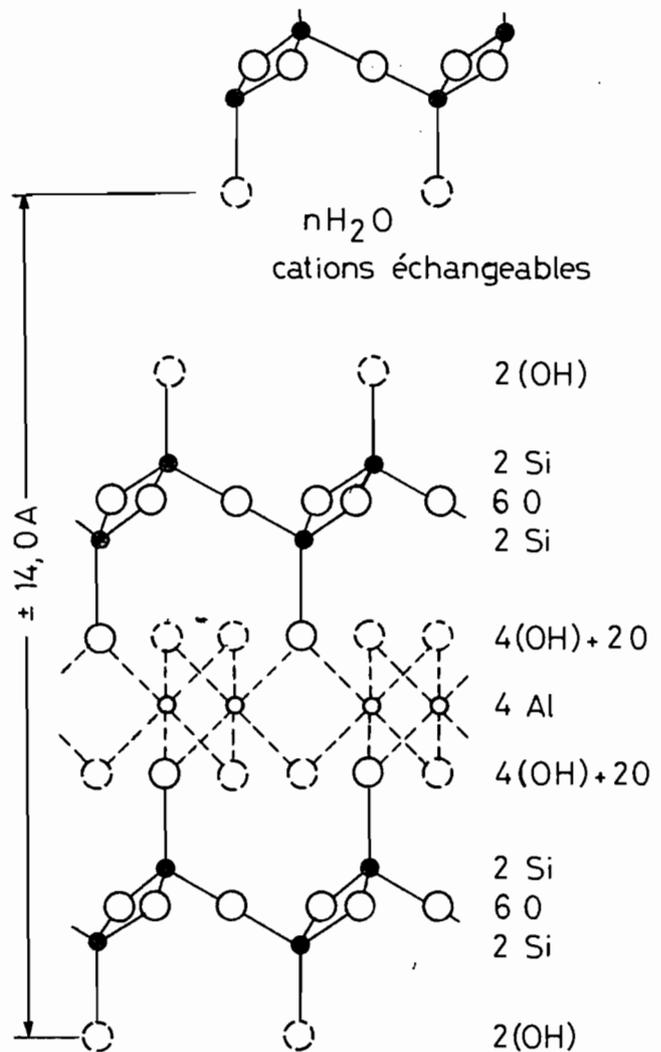
Structure de la kaolinite :
 projection des atomes
 O et de groupes OH des
 couches adjacentes de kaolinite

Structure schématique de l'attapulgite
 par Bradley $(OH)_2 4(OH)_2 Mg_5 Si_8$

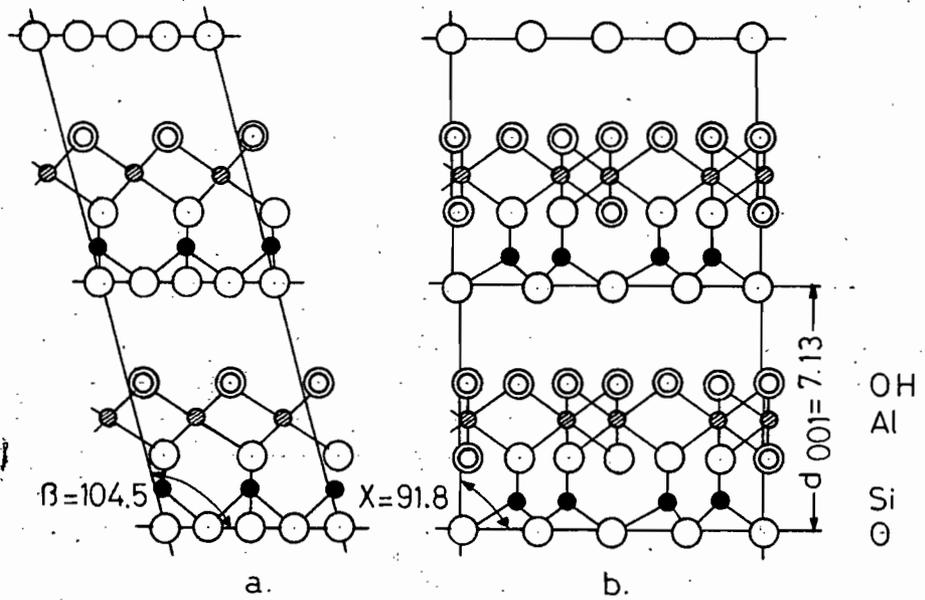
$O_{20} 4H_2O$



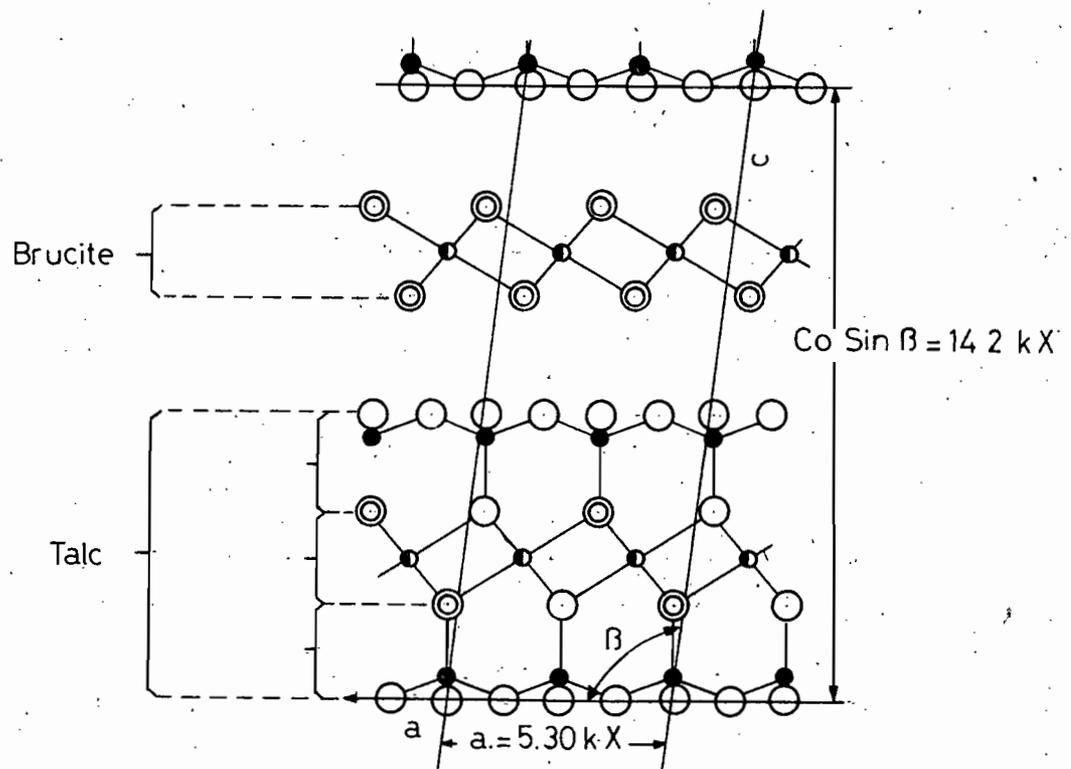
Structure schématique
 de la montmorillonite
 $(OH)_{12} Al_4 Si_8 O_{16} nH_2O$
 par Edelman et Favejee



Position de couches de kaolinite
le long des axes a et b.



Projection de la structure de chlorite sur le plan a c.



L'extraction de l'argile est d'une importance capitale, car toutes les études ultérieures dépendant de sa bonne séparation. Nous allons décrire une méthode classique utilisée à Bondy : c'est la dispersion des argiles aux ultra-sons.

1°- Cas des sols normaux: La méthode internationale a l'inconvénient d'utiliser des réactifs chimiques dont les effets peuvent modifier le milieu (oxydation, chloruration, polymérisation, etc). De plus cette méthode est de très longue durée et les minéraux obtenus sont souvent dénaturés, voire altérés. Par la méthode aux ultra-sons, le procédé est pratiquement rapide et l'altération fortement limitée.

Dans un récipient en verre (erlenmeyer) de 250 cc on introduit 20 à 30 g de sol que l'on soumet aux ultra-sons pendant 10 mn dans une solution d'eau. Tout le milieu est dispersé de sorte que les cations sont solubilisés sur pression de cavitation de 500 kg/cm². On centrifuge à 3000 T/mn pendant 15 mn et on sépare la solution surnageante. On décante et on rince le milieu, deux ou trois fois ou plus et toujours par centrifugation. Le Dépôt terreux est transvasé dans une allonge ajustée au trait avec 1 % d'ammoniaque (10 ml NH₃ concentré). On agite par retournement et on laisse décanter 16 heures. On prélève sur 20 cm la fraction granulométrique inférieure ou égale à 2 µ. Cette portion est centrifugée et on obtient au fond du culot, la fraction argileuse que l'on sépare de la solution louche surnageante. On reprend cette fraction argileuse avec la quantité nécessaire d'eau oxygénée pour la destruction des matières organiques résiduelles, fixées par l'argile. On laisse sécher à l'air et on échantillonne.

2°- Cas des sols carbonatés : Les sols sont considérés comme des sols normaux. On prélève 40 g que l'on disperse aux ultra-sons pendant une dizaine de minutes et la solution en suspension est reprise par HCl N/5 pour détruire les carbonates que l'on sépare par centrifugation de dépôts terreux. On lave jusqu'à neutralité et on reprend par une solution ammoniacale 1 %. On effectue le prélèvement après 16 heures sur une hauteur de 20 cm.

3°- Cas des sols salés: Ils présentent un problème un peu plus délicat. On prend 100g de sol que l'on traite à l'eau et aux ultra-sons. On décante la solution surnageante. On renouvelle l'opération et la centrifugation jusqu'à neutralité. On traite, s'il le faut, le résidu avec HCl N/20. On rince de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité et on reprend à la solution ammoniacale.

....

Les difficultés que présentent l'identification des argiles fait que des sciences extrêmement variées sont mises en cause dans les recherches relatives à ces matériaux. Cependant les résultats obtenus se complètent fort heureusement. Aussi à Bondy, a-t-on recours aux méthodes suivantes pour la détermination des argiles.

- a) Analyse chimique
- b) Analyse thermique
- c) Etude aux spectres des rayons X
- d) Examen au microscope électronique à transmission.

B. ANALYSE CHIMIQUE

Elle se fait par fusion alcaline ou réactif triacide. A Bondy, on utilise surtout le réactif triacide suivi d'une attaque fluoroperchlorique du résidu. Le regroupement de résultats obtenus par différentes méthodes de dosages et exprimés en %, permet de dresser un bilan global de la composition chimique et éventuellement d'en déduire la composition minéralogique ou d'évaluer le degré d'ultération des minéraux primaires. Inutile de dire que suivant la quantité de silice par rapport à l'alumine, le rapport moléculaire $R = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ varie entre 1,2 et 5 et sert à caractériser le type d'argile.

	Kaolinite	Montmorillonite	Illite	Talc
SiO ₂	45,48	50,06	51,22	46,26
Al ₂ O ₃	38,84	25,01	25,91	1,26
Fe ₂ O ₃	0,19	0,50	4,59	-
FeO	-	-	1,70	18,18
CaO	0,24	4,90	0,16	-
MgO	0,17	7,20	2,84	21,63
Na ₂ O	0,24	-	0,17	-
K ₂ O	0,42	-	6,09	-
TiO ₂	0,86	-	0,53	-
MnO	-	-	-	-
H ₂ O	<u>14,37</u>	<u>11,70</u>	<u>7,14</u>	<u>12,82</u>
	100,81	99,46	100,35	100,15
Lieu	ANKausas	Madagascar	Illinois	Madagascar

A titre indicatif, les chlorites ont été subdivisées suivant certains critères chimiques dont le plus important est le rapport $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$.

Valeur $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$!	Nom du groupe
4/3 à 5/3	!	Corundophyllite
5/3 à 7/3	!	Prochlorite
7/3 à 8/3	!	Prochlorite clinochlore
8/3 à 10/3	!	Clinochlore
10/3 à 11/3	!	Clichlore pennine
11/3 à 9/2	!	Pennine

C. METHODES THERMIQUES

Le comportement des minéraux, au cours du chauffage, offre une base d'étude qui peut servir à des fins variées : détermination des espèces, mise en évidence du mécanisme de l'évolution, etc. En effet quand on chauffe un minéral argileux, celui-ci subit un certain nombre de transformations. Il s'agit en général de déshydratation pour les basses températures, puis de désorganisation, enfin de recristallisation pour les températures élevées de l'ordre de 700 à 1000°. Ces transformations se manifestent dans l'échantillon par modification de l'état physique dont l'étude constitue le principe des méthodes thermiques.

1°. Analyse thermique différentielle: Elle consiste à chauffer simultanément dans des creusets, un certains poids d'argile et un poids égal d'une substance inerte (alumine calcinée) au four électrique. La température de l'alumine s'élève de manière régulière, par opposition à l'argile, qui subit des réactions, soit exothermiques, soit endothermiques. On mesure les différences de températures (Δt) entre les deux creusets, à l'aide d'un couple thermoélectrique. On obtient des courbes caractéristiques, en portant en ordonnées les Δt en abscisses les températures : les réactions exothermiques donnent ainsi naissance à des crochets orientés vers le haut, alors que les réactions endothermiques provoquent l'apparition des crochets orientés vers le bas (Figure 1).

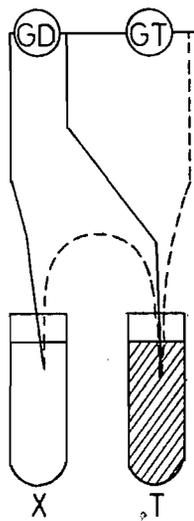


Fig. 1

- Platine
- - - Platine rhodié
- GD. Galvanomètre différentiel
- GT. Galvanomètre des températures

Schéma de principe de l'analyse thermique différentielle. X est le godet rempli de la substance à étudier, T le godet rempli de la substance témoin inerte par exemple Al_2O_3 calcinée.

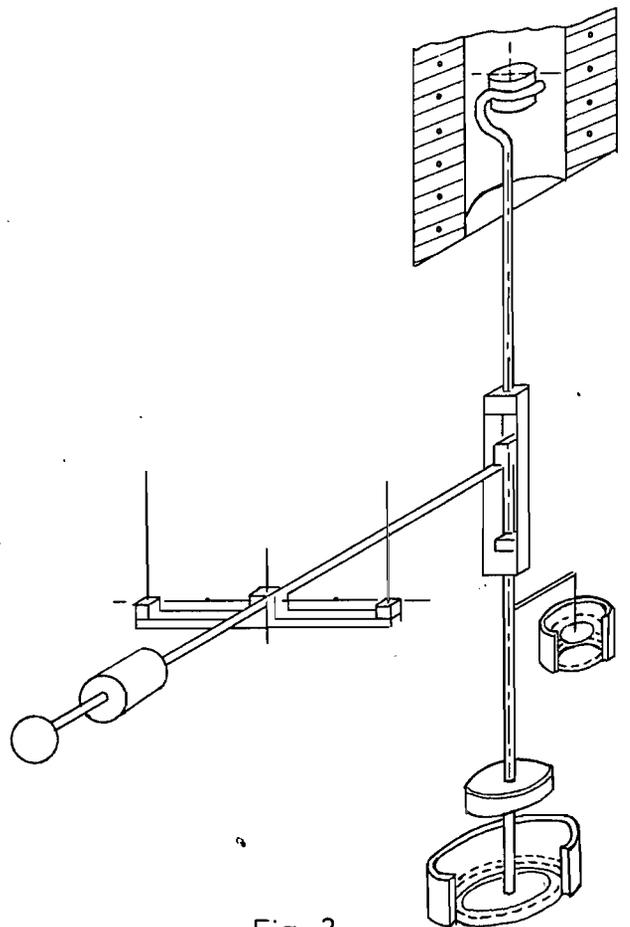


Fig. 2

Schéma de la thermobalance.

Noter sur la tige horizontale servant de fléau à son extrémité gauche le contrepoids et le miroir, à son extrémité droite l'équipement mobile vertical.

À la partie supérieure de celui-ci, au niveau du four présenté en coupe, le godet dans lequel on place la substance.

À la partie médiane l'étrier où est logé le fil rattachant l'équipement vertical au fléau.

À la partie basse, un contrepoids, au dessous un amortisseur, à droite un second amortisseur.

Comme application nous avons passé à l'appareil "SETARAM MICRO ATD M4 Analyseur thermique différentiel 8 échantillons de Gabon et un échantillon de Bentonite. Les courbes démontrent la présence de kaolinite avec un peu d'amorphe. (planches : 4;5, 6,7,8)

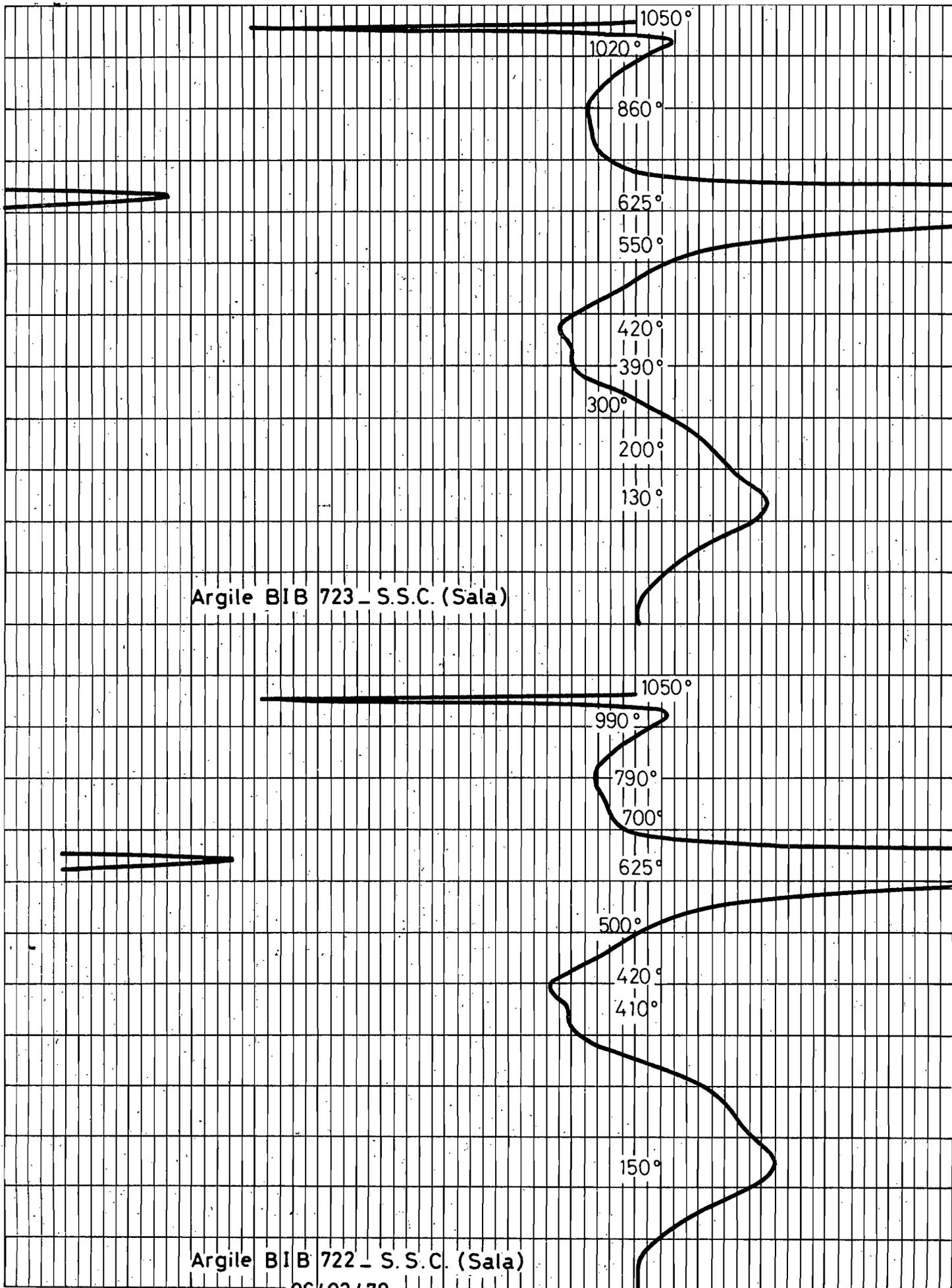
2°. Analyse thermopondérale:(planches 4-5-6-7-8)

Le principe de la méthode consiste à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils dégagés ou parfois repris par l'échantillon.

L'échantillon est placé dans une capsule, elle-même supportée par une tige verticale suspendue par un fil à l'extrémité du fléau d'une balance. L'échantillon se trouve ainsi éloigné du système de mesure et on descendra à son niveau un four permettant d'élever sa température. Les différences de poids sont appréciées grâce aux variations d'inclinaison du fléau. Dans ce but, celui-ci est terminé à une de ses extrémités par un miroir qui reçoit un faisceau lumineux.

Quand l'inclinaison du faisceau varie, l'angle d'incidence et par conséquent l'angle de réflexion du faisceau lumineux varient et on mesure en définitive le déplacement du faisceau réfléchi que l'on enregistre sur un papier placé sur un cylindre mû par un mouvement d'horlogerie. On obtient donc une courbe donnant les variations de poids en fonction du temps. Grâce à des systèmes automatiques ou semi-automatiques, on enregistre simultanément la température en fonction de cette variable. On a ainsi la possibilité de déterminer le poids et la température au même instant, ce qui permet de tracer une courbe des variations de poids en fonction de température. Notons que pour transformer la déviation en poids, on détermine par l'adjonction d'une surcharge au temps t_0 , une déviation de référence (200 mg comme le poids de la prise d'essai). La longueur de celle-ci correspond à une variation de poids due à la surcharge et, par simple proportionnalité on peut retracer la courbe. (Fig.2)

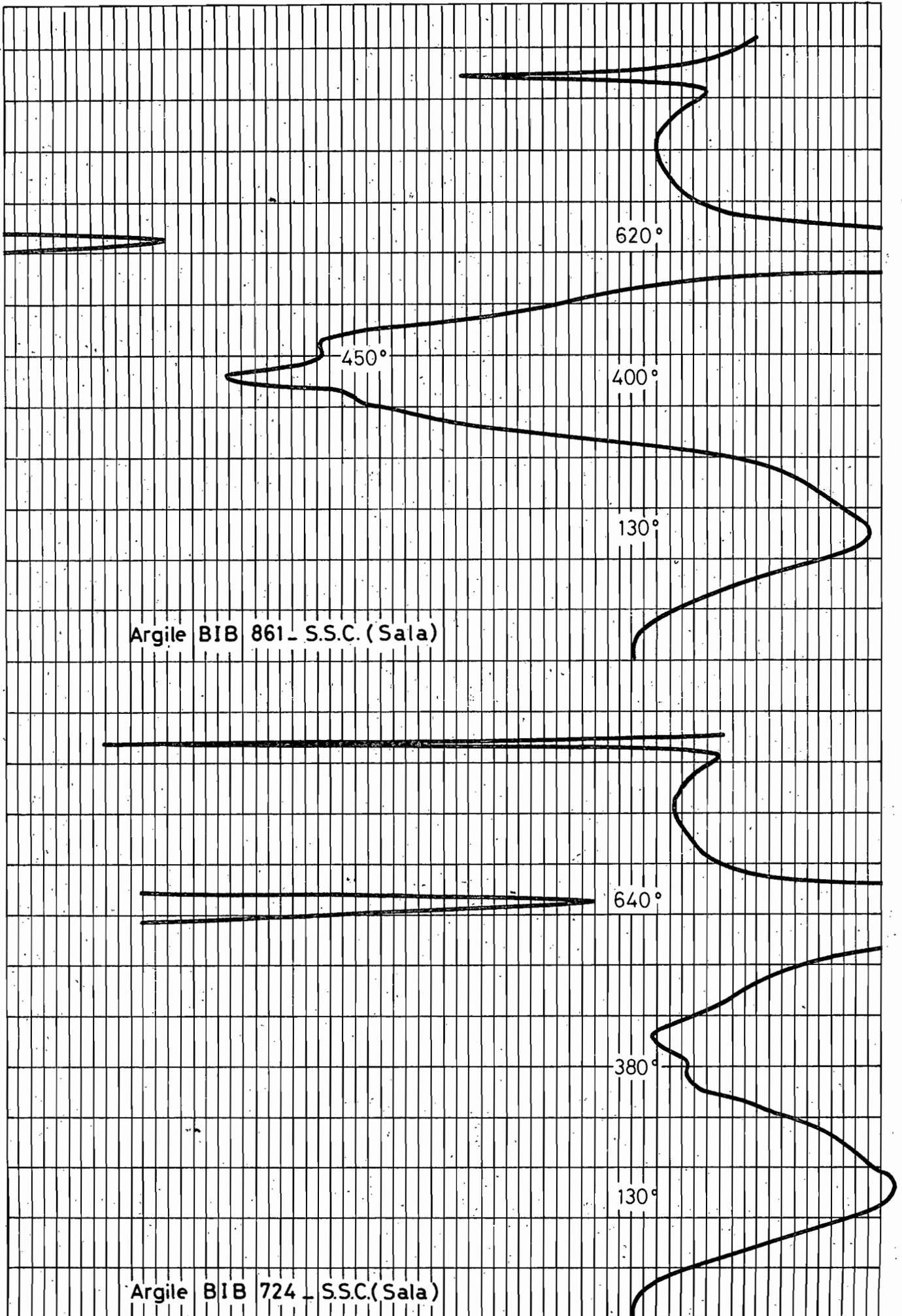
Comme application nous avons passé à l'appareil "A.D.A.M.E L THERMOBALANCE un échantillon de Gabon (B I B.722) et un échantillon de Madagascar. Le premier confirme bien l'analyse thermique différentielle effectuée sur le même échantillon. (Planches 9 - 10).

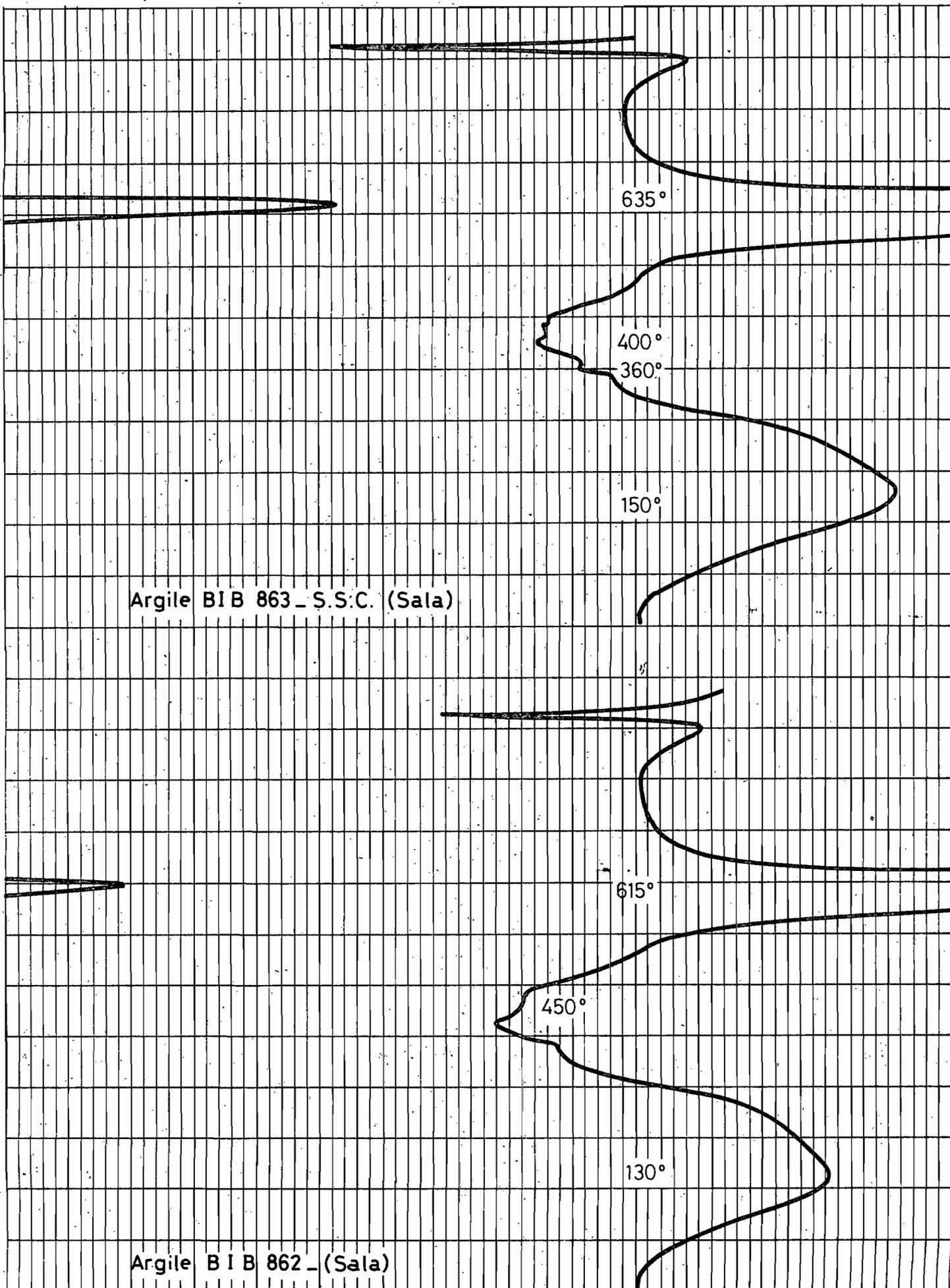


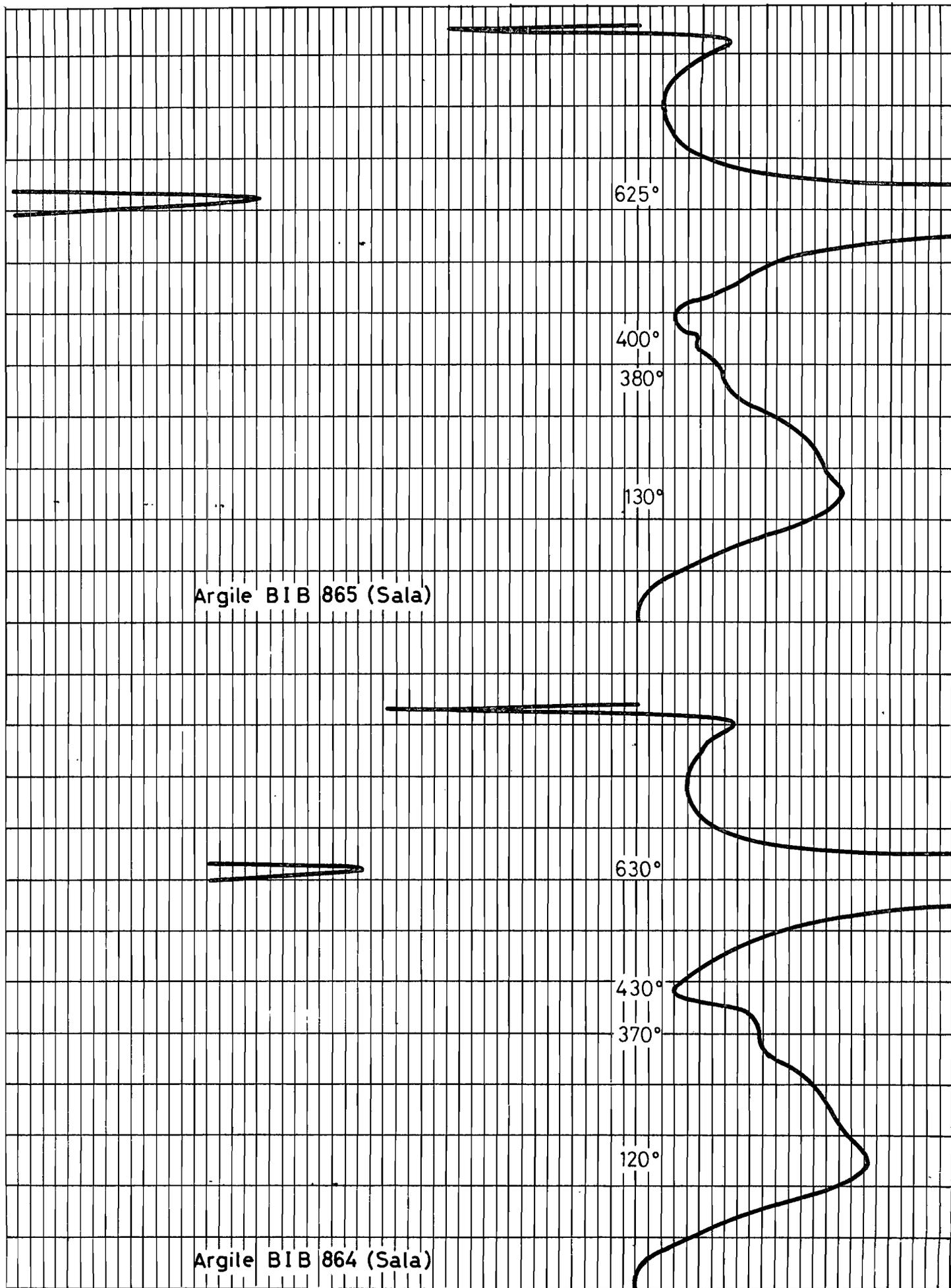
Argile BIB 723 - S.S.C. (Sala)

Argile BIB 722 - S.S.C. (Sala)

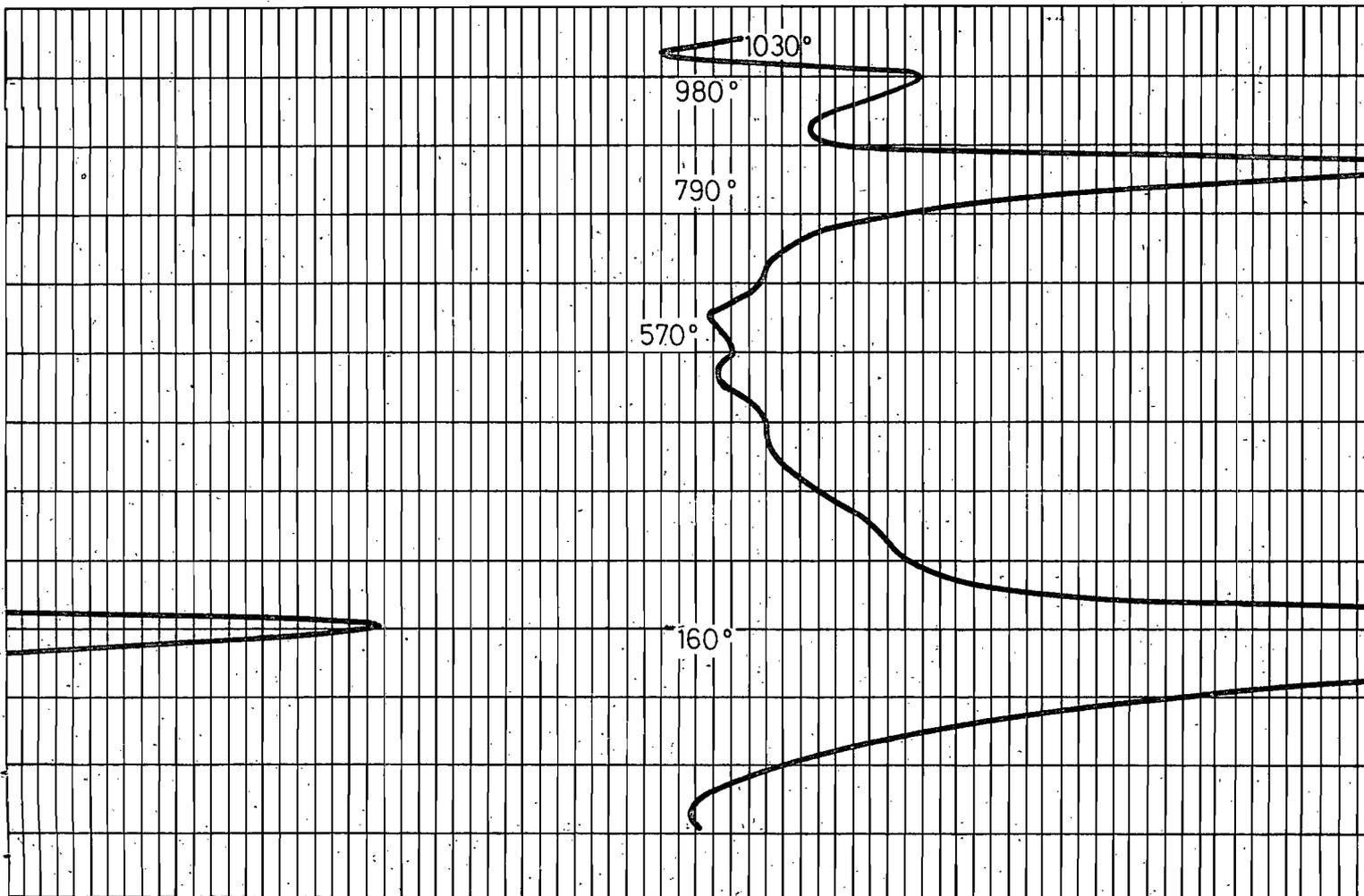
06/02/79

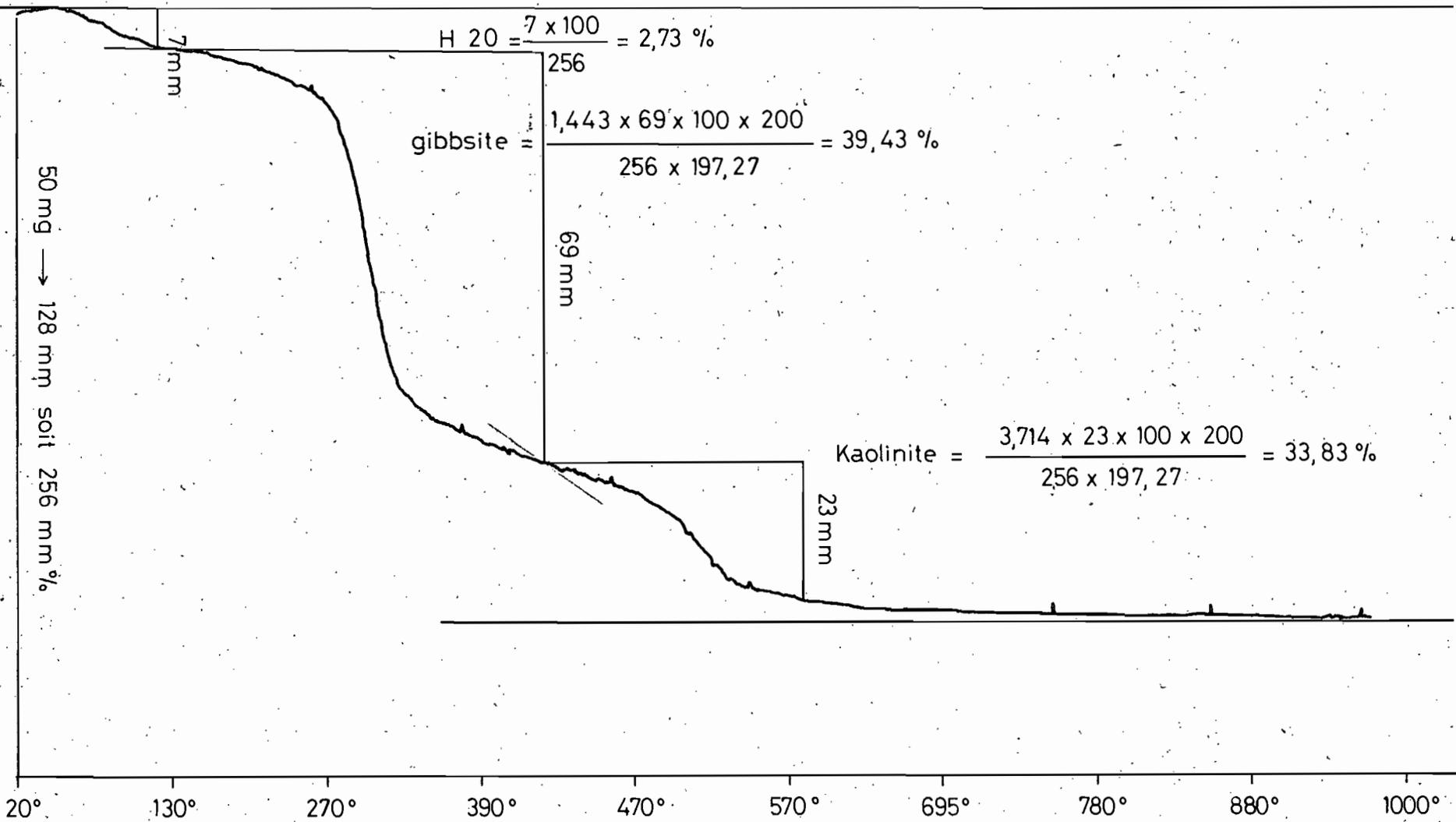






BENTONITE





50 mg → 128 mm soit 256 mm %

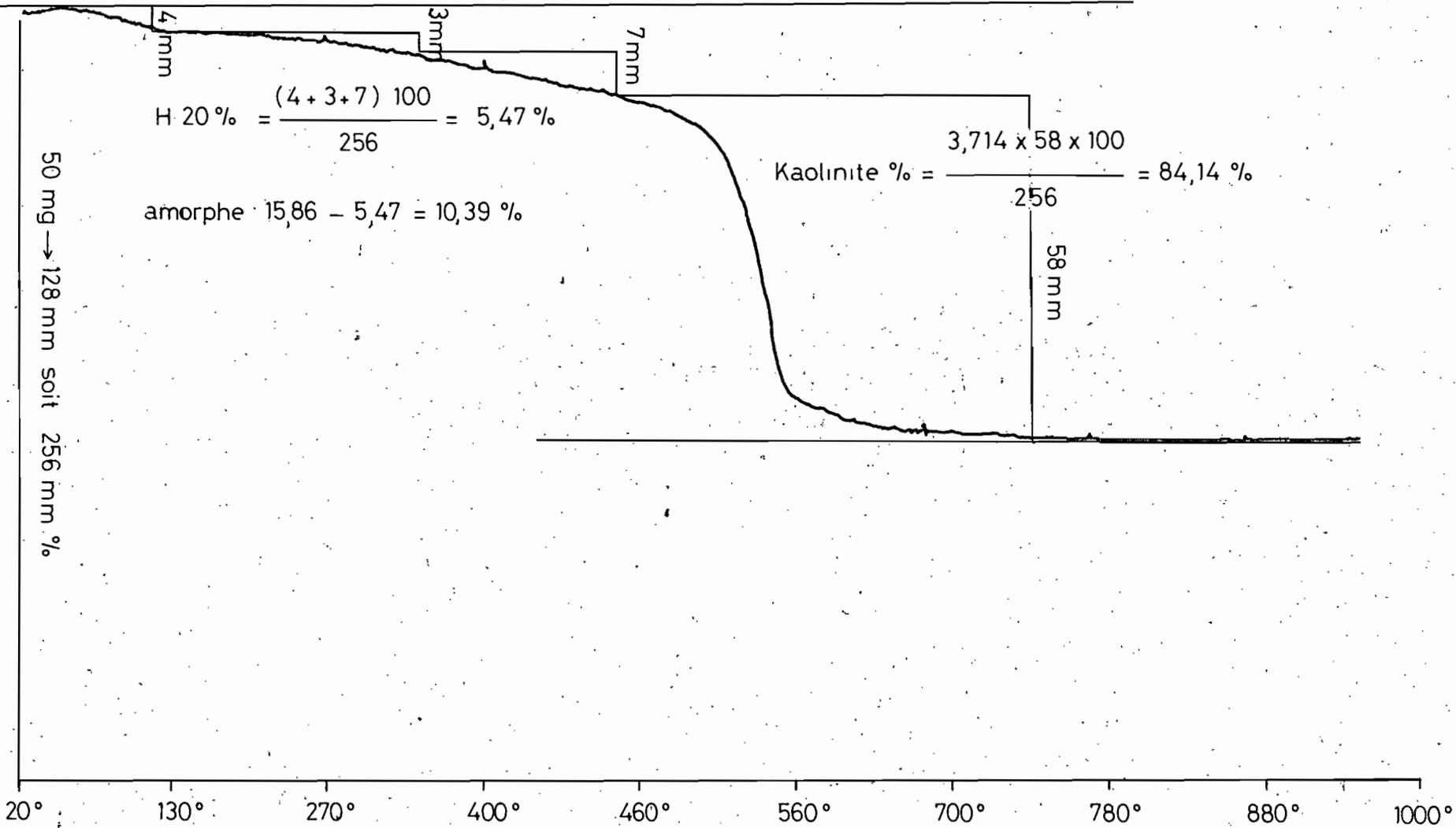
Echantillon : Argile R V 9 A Antaboaka

Prise d'essai : 200 mg
apparente

Prise d'essai réelle 200 - 273 = 197,27 mg.

ANALYSE THERMIQUE PONDERALE

Echantillon : Argile BIB 722 - S.S.C. (Sala)
 Prise d'essai : 200 mg



ANALYSE THERMIQUE PONDERALE

D. ETUDE AUX RAYONS X

Les techniques de diffraction des rayons X se sont développées à partir de 1912, date à laquelle Max von Laue et ses collaborateurs réussissent à obtenir le premier diagramme de diffraction de rayons X par un cristal confirmant ainsi la nature périodique des milieux cristallins. Quelques temps après W.L. Bragg partant de l'hypothèse qu'un cristal parfait était constitué par une répétition de matière diffusante suivant un réseau tridimensionnel, a montré que la condition de diffraction pouvait s'écrire :

$$\underline{2 d (h, k, l) \sin \theta = n \lambda}$$

n , entier, ordre de diffraction ; $d (h, k, l)$, équidistance des plans (h, k, l) du réseau direct ; θ , angle que fait le rayon incident avec le plan réflecteur ; λ , longueur d'ordre du rayonnement.

Quant à la condition de résolution de la famille de plans, elle s'écrit :

$$\underline{d (h, k, l) \geq \lambda / 2}$$

Cette équation comporte 3 paramètres dont le premier $d (h,k,l)$ est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser des conditions de diffraction sur une famille de plans (h, k, l) , un des 2 paramètres restants θ ou λ peut être fixé, l'autre étant alors variable. Le choix du paramètre détermine 2 groupes de méthodes de diffraction :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laue
- λ fixé, θ variable : méthode des poudres et méthode du cristal tournant.

Pour l'étude des minéraux argileux, l'emploi de diagramme de poudre est absolument fondamental. Cette méthode qui porte sur un grand nombre de cristaux contenus dans l'échantillon, est une méthode globale et met en évidence les propriétés moyennes, que ce soit au point de vue géométrique ou au point de vue chimique. Mais elle est précieuse par sa simplicité de mise en oeuvre.

1. Principe de l'appareil

C'est une enceinte close dans laquelle on fait le vide, car en présence de gaz sur l'action du faisceau d'électrons, il se produirait une forte ionisation qui amènerait la formation d'un arc. Cette condition conduit à classer les appareils en deux groupes: ceux dans lesquels on fait le vide à l'aide de pompe ou de trompe et ceux qui sont vendus scellés,

le vide étant fait par le fabricant. Le choix du dispositif est dicté par les conditions d'utilisation.

L'intensité du courant dû au passage des électrons est faible, de l'ordre de quelques millièmes d'ampères, mais comme on opère sous des tensions de l'ordre de 45.000 volts et plus, l'énergie dégagée est de une ou plusieurs centaines de watts. C'est dire que le tube s'échaufferait rapidement s'il n'était énergiquement refroidi par un courant d'eau qui passe dans une chemise entourant le tube et, d'autre part, dans un réservoir situé en arrière de l'anticathode. Si le courant d'eau s'arrête, il y a échauffement et le tube se dégrade. On évite ce risque grâce à des dispositifs de sécurité qui coupent la haute tension quand la pression d'eau baisse.

A Bondy on utilise deux appareils fabriqués par la Compagnie Générale de Radiologie (CGR) l'un à tubes démontables "Cristaliobloc" - rayonnement anticathode Cobalt (1,7889 Å) HT 45000 V - 5 mA; l'autre "Sigma 80" rayonnement anticathode Cobalt (1,7889 Å) H T 45000 V - 10 mA. , à tubes scellés.

2° Enregistrement des spectres X

On dispose de deux méthodes pour apprécier l'intensité du rayonnement diffracté : les films photographiques et la mesure directe du rayonnement par un diffractomètre.

La mesure directe du rayonnement s'effectue le plus souvent à l'aide d'un compteur Geiger. Celui-ci se déplace sur une circonférence dont le centre est confondu avec la position de l'objet irradié. Les impulsions reçues par le compteur sont transmises à un dispositif inscripteur qui les enregistre sur une feuille de papier spécial qui se déroule en fonction du déplacement du compteur. On dispose ainsi d'un graphique où figurent en ordonnées les intensités du rayonnement diffracté et en abscisse l'angle de diffraction.

A Bondy, on utilise l'enregistrement graphique qui demande des temps de pose beaucoup moins long et convient pour certaines études détaillées.

3° Détermination des équidistances

Le tableau III en Annexe VI (suite) page 720 du livre sur "La Théorie et Technique de la Radiocristallographie" de Guinier donne directement la distance définie par la loi de Bragg:

$$d = \frac{n}{2\sin\theta} \quad \text{selon la valeur d'angles.}$$

...

ANNEXE VI (suite)

TABLEAU III
 $CoK\alpha_1, \lambda = 1,7889_2$

$\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$	0	0	6	12	18	24	30	36	42	48	54
	0°		512,482	256,241	170,827	128,121	102,497	85,415	73,213	64,061	56,945
0,1	1	51,251	46,592	42,710	39,425	36,609	34,169	32,033	30,150	28,476	26,977
0,3	2	25,629	24,409	23,300	22,287	21,359	20,506	19,718	18,986	18,311	17,680
0,4	3	17,090	16,539	16,023	15,538	15,082	14,652	14,245	13,860	13,495	13,149
0,5	4	12,821	12,509	12,212	11,929	11,658	11,399	11,152	10,916	10,690	10,472
0,7	5	10,263	10,062	9,869	9,683	9,504	9,331	9,165	9,005	8,851	8,702
0,8	6	8,559	8,4172	8,2820	8,1511	8,0242	7,9012	7,7820	7,6664	7,5542	7,4452
0,9	7	7,3374	7,2366	7,1366	7,0393	6,9447	6,8526	6,7629	6,6756	6,5905	6,5076
1,0	8	6,4268	6,3480	6,2711	6,1961	6,1228	6,0513	5,9815	5,9133	5,8466	5,7814
1,2	9	5,7177	5,6554	5,5945	5,5349	5,4765	5,4193	5,3633	5,3085	5,2549	5,2024
1,4	10	5,1509	5,1004	5,0509	5,0024	4,9549	4,9083	4,8175	4,8175	4,7734	4,7301
1,5	11	4,6876	4,6459	4,6049	4,5647	4,5252	4,4863	4,4482	4,4107	4,3738	4,3376
1,7	12	4,3020	4,2670	4,2325	4,1986	4,1653	4,1325	4,1003	4,0685	4,0372	4,0064
1,8	13	3,9761	3,9463	3,9169	3,8880	3,8595	3,8315	3,8039	3,7767	3,7498	3,7233
1,9	14	3,6972	3,6715	3,6462	3,6212	3,5966	3,5723	3,5483	3,5247	3,5014	3,4785
2,0	15	3,459	3,4335	3,4114	3,3896	3,3681	3,3469	3,3260	3,3054	3,2850	3,2649
2,2	16	3,2450	3,2254	3,2060	3,1868	3,1679	3,1492	3,1308	3,1126	3,0946	3,0768
2,4	17	3,0592	3,0418	3,0247	3,0079	2,9911	2,9745	2,9581	2,9419	2,9259	2,9101
2,5	18	2,8945	2,8790	0,8637	2,8486	2,8336	2,8188	2,8042	2,7898	2,7755	2,7613
2,6	19	2,748	2,7335	2,7198	2,7062	2,6928	2,6795	2,6663	2,6533	2,6404	2,6277
2,8	20	2,6151	2,6026	2,5903	2,5781	2,5660	2,5540	2,5421	2,5304	2,5188	2,5073
3,0	21	2,4959	2,4846	2,4734	2,4623	2,4513	2,4405	2,4298	2,4191	2,4085	2,3980
3,1	22	2,3877	2,3775	2,3673	2,3572	2,3472	2,3373	2,3275	2,3178	2,3081	2,2986
3,2	23	2,2892	2,2798	2,2705	2,2613	2,2521	2,2431	2,2342	2,2253	2,2165	2,2077
3,4	24	2,1999	2,1905	2,1820	2,1735	2,1651	2,1568	2,1486	2,1405	2,1324	2,1244
3,6	25	2,1164	2,1085	2,1007	2,0929	2,0852	2,0776	2,0701	2,0626	2,0551	2,0477

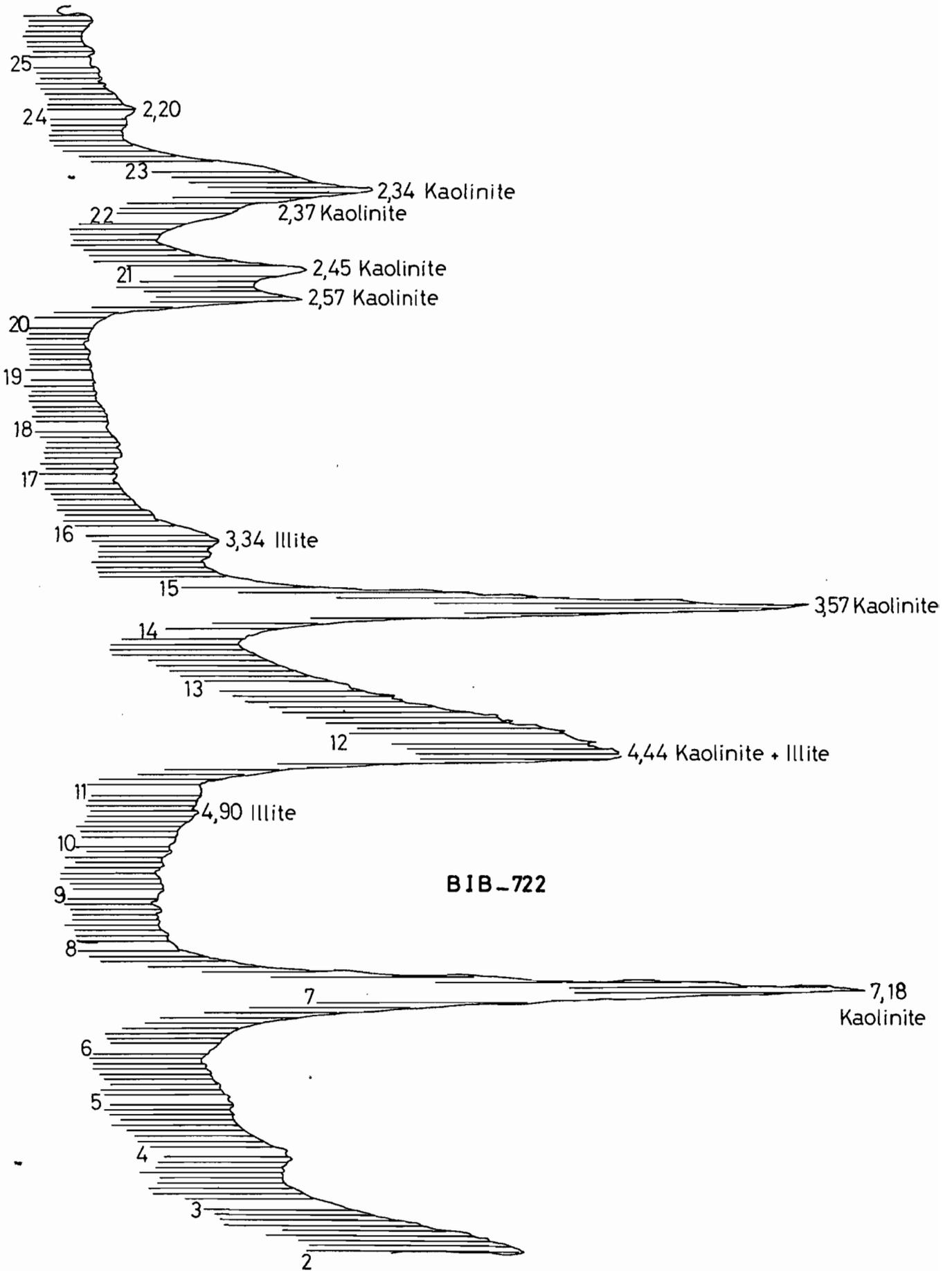
En principe la connaissance des équidistances et des intensités des raies doit permettre l'identification du minéral. Ceci n'est toutefois vrai que si l'échantillon ne renferme qu'une espèce bien cristallisée. Mais dès que l'on a affaire à des mélanges ou à des cas anormaux, cette méthode ne suffit pas. Il faut alors utiliser un certain nombre de tests dont le plus courant est celui des "agrégats orientés", des "agrégats glycérolés" et des "agrégats chauffés à 480° C. Les déterminations sont faites par radiogrammes de poudre, effectués sur les plaquettes d'argiles.

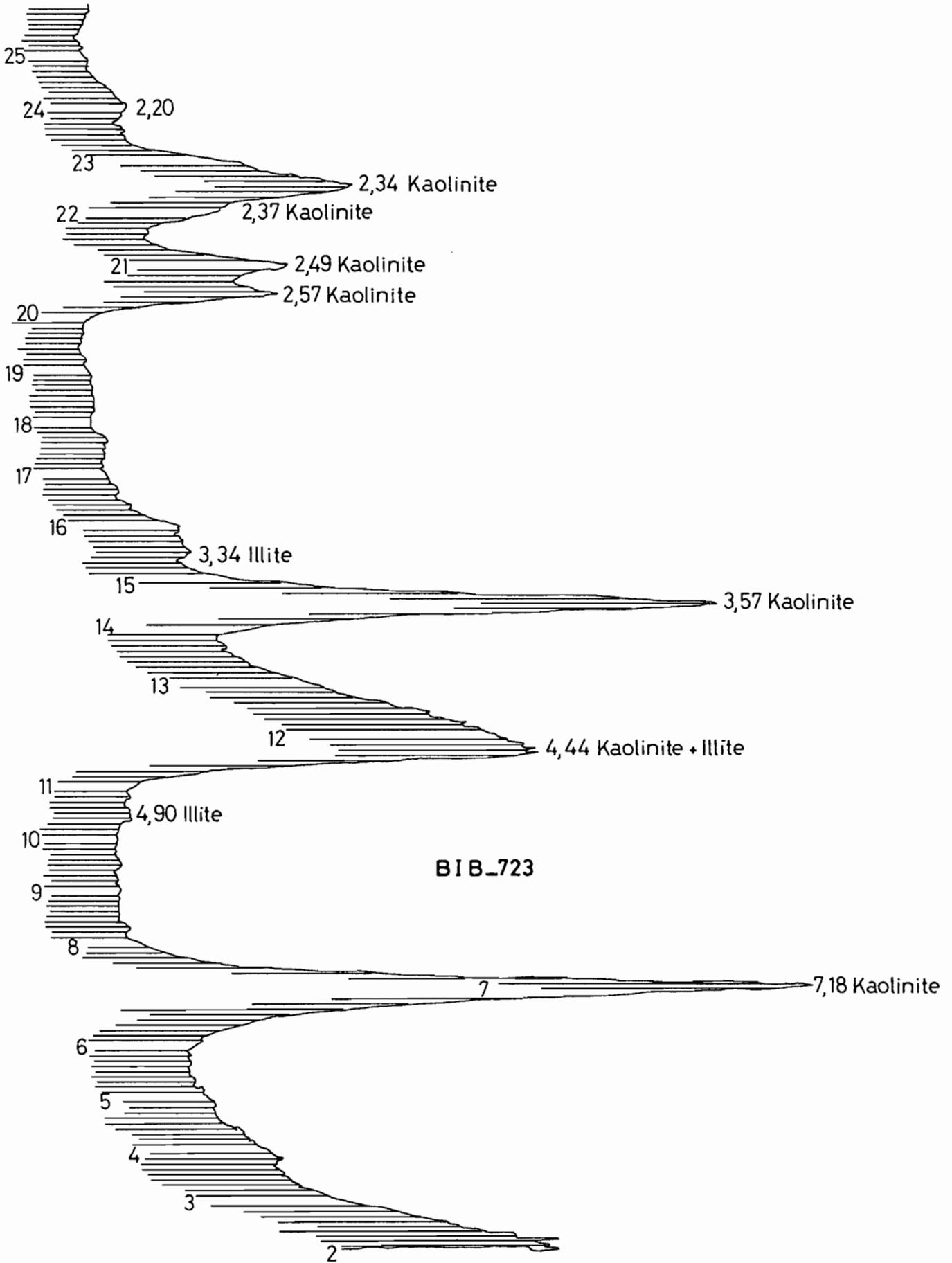
4°. Applications

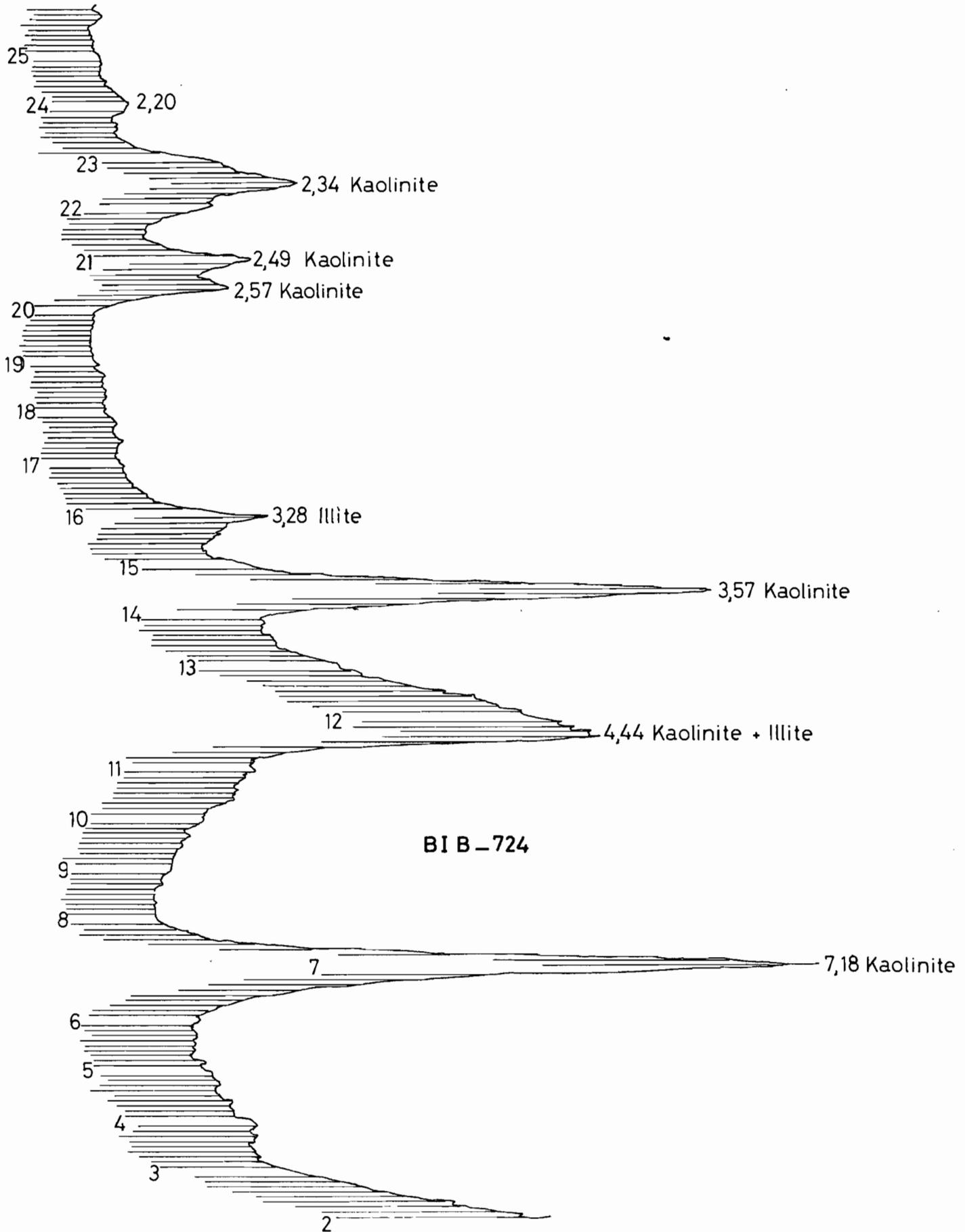
Comme application nous avons passé les mêmes échantillons étudiés en analyse thermique différentielle. Les diagrammes démontrent la présence de Kaolinite pour BIB. 722 - 723 - 724 et de kaolinite avec un peu d'Illite et de goethite pour BIB. 861 - 862 - 863 - 864 - 865 ainsi que de montmorillonite pour l'échantillon de Bentonite. Ces résultats ont été confirmés d'une manière irréfutable par la méthode dite des "agrégats glycérolés" et des "agrégats orientés"; des "agrégats glycérolés" et des "agrégats chauffés". - (planches : 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19).

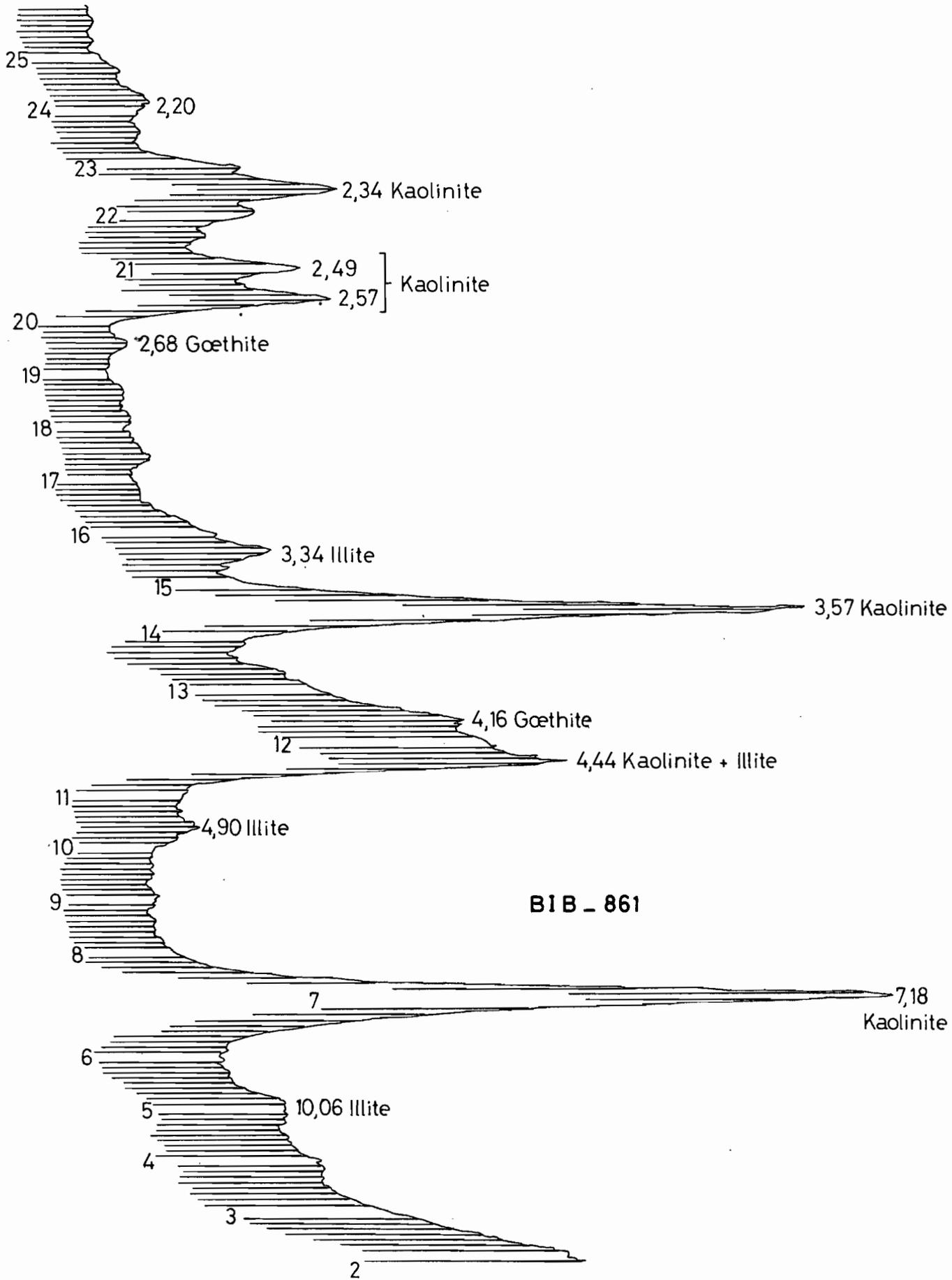
En effet toutes les raies de la Kaolinite disparaissent au chauffage et la raie de montmorillonite qui est de 14 Å devient 17 Å par traitement au glycérol et 10 Å par chauffage.

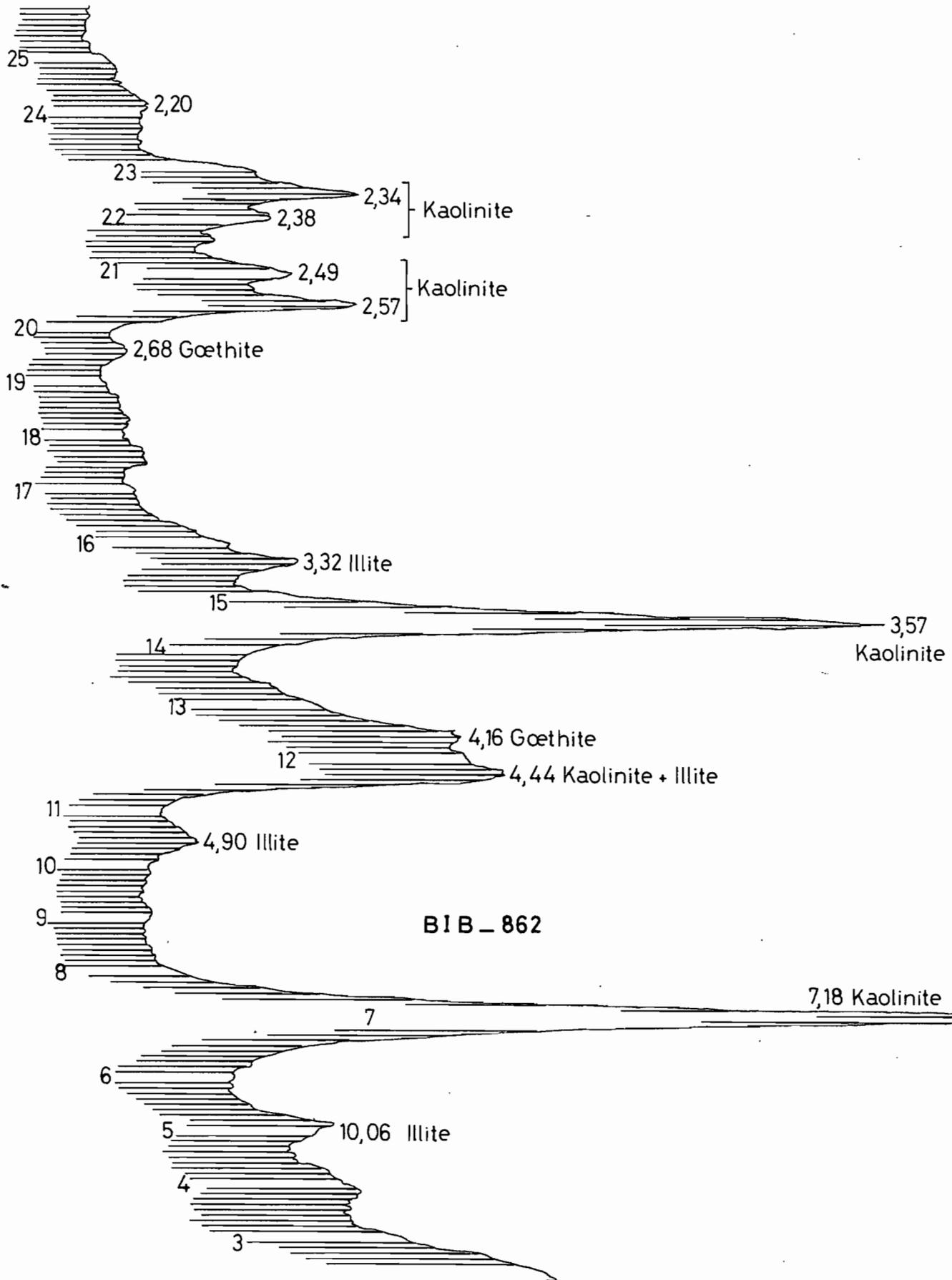
...

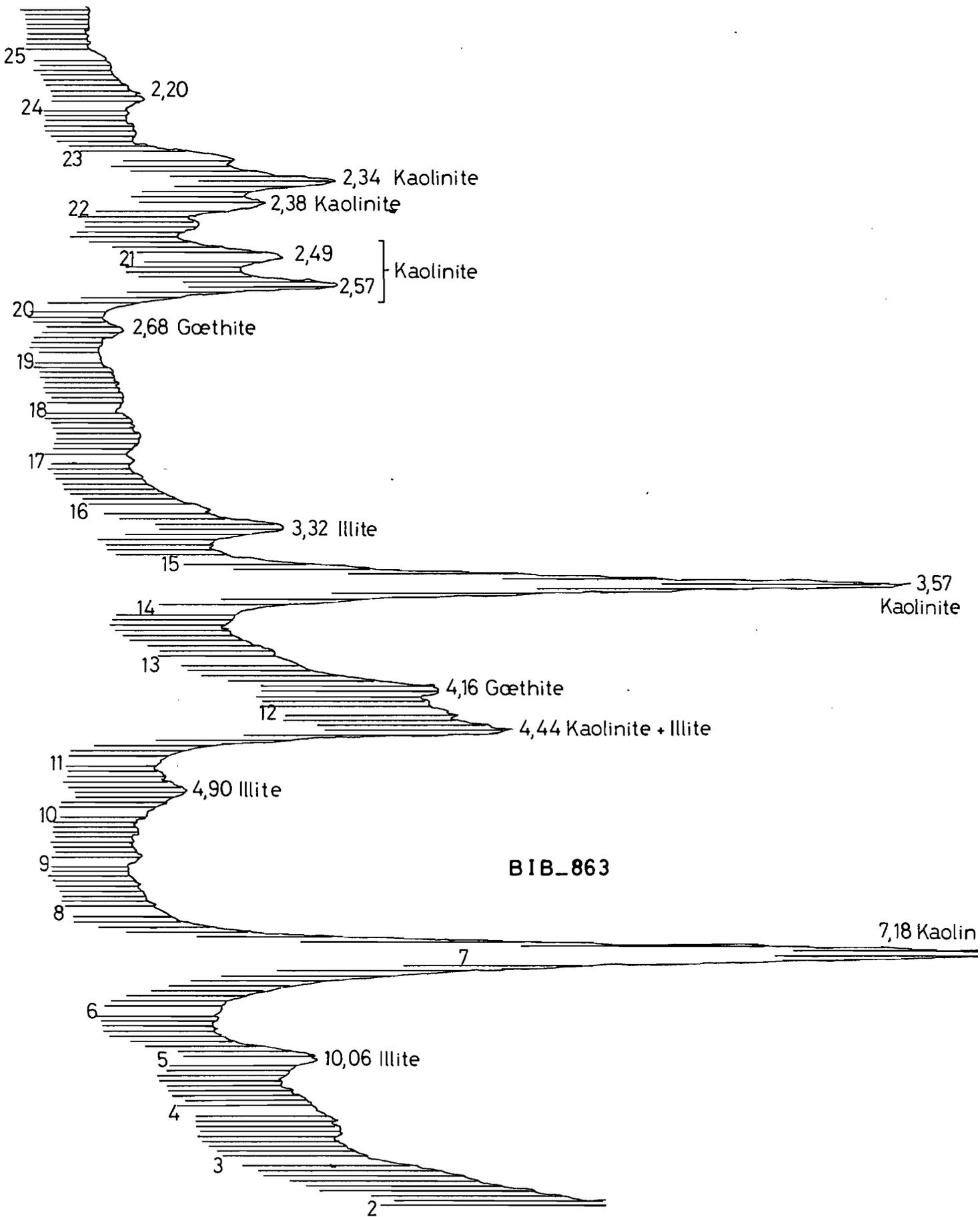


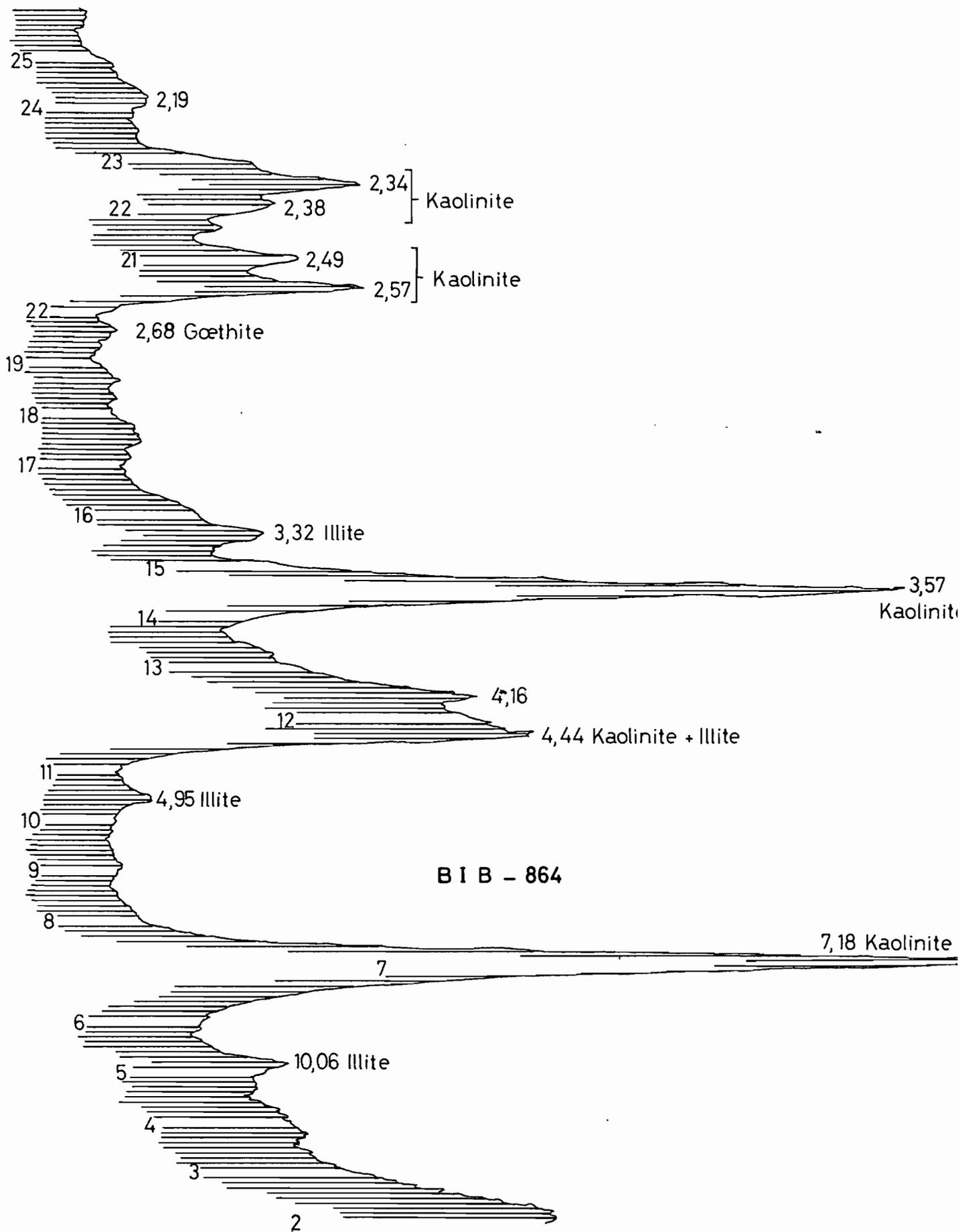


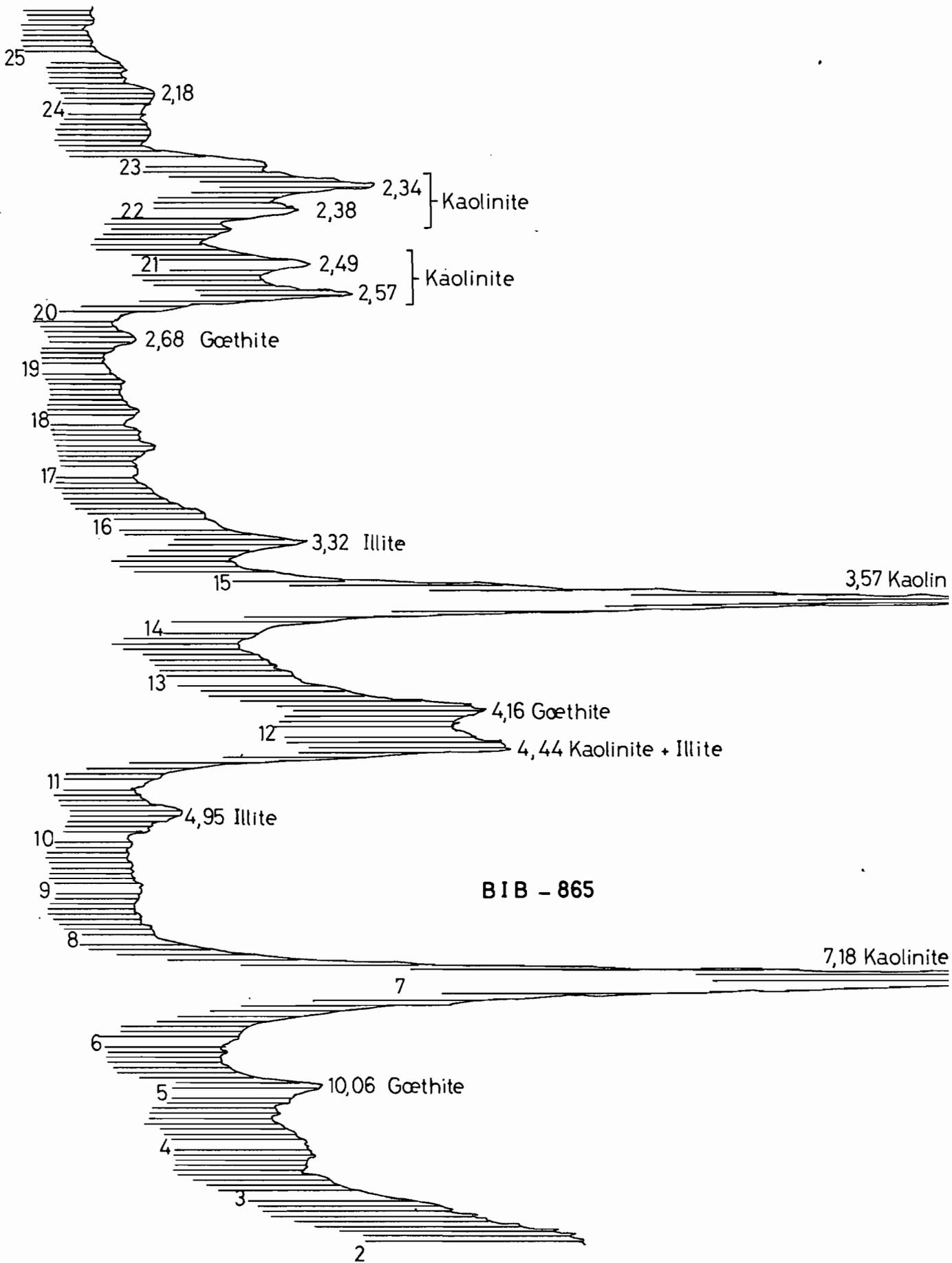


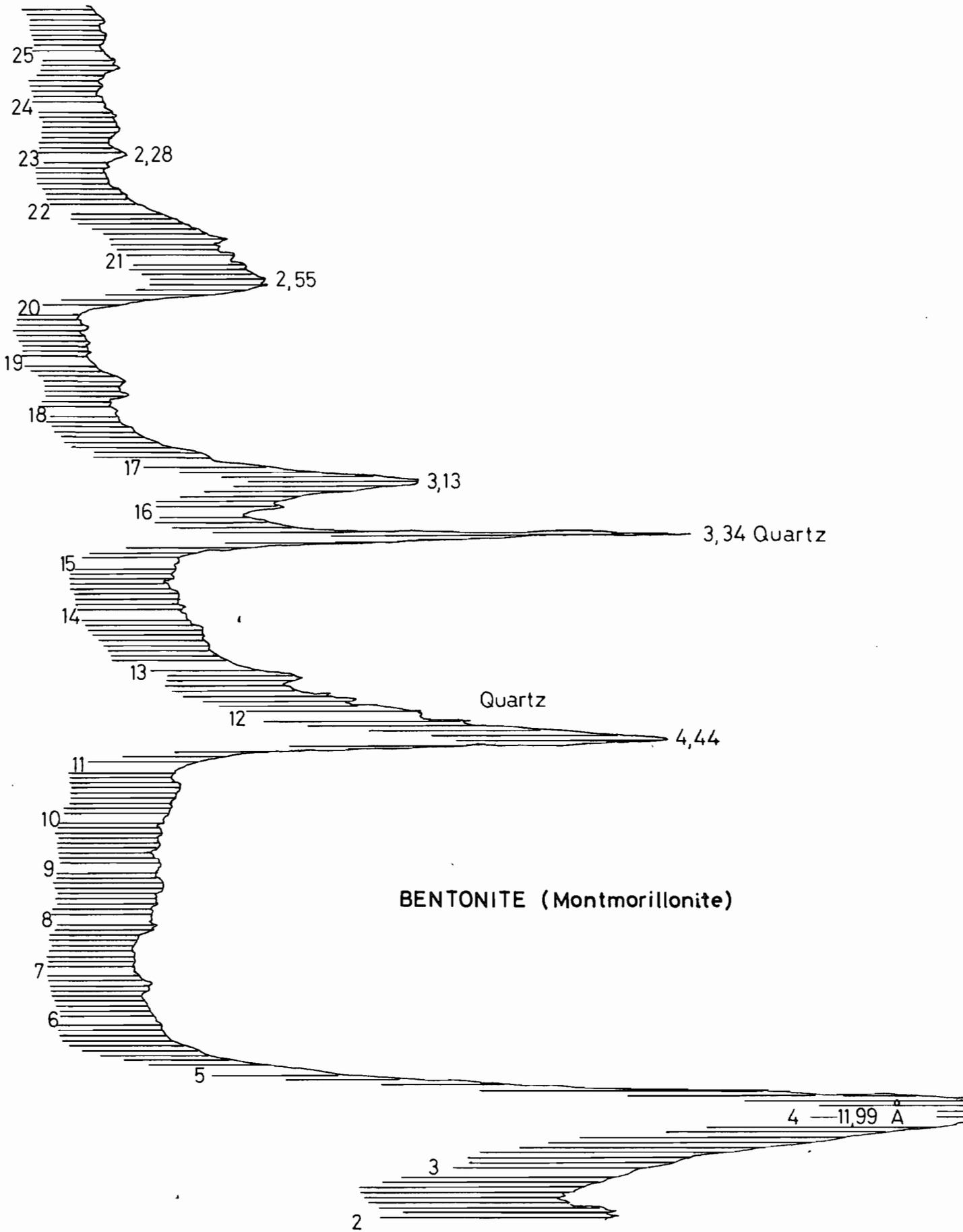












E. EXAMEN au microscope électronique en transmission

La taille des cristallites d'argile est telle, dans la plupart des cas, qu'elle ne permet pas l'observation à l'aide d'un microscope optique, dont le pouvoir séparateur est de l'ordre de 0,3 à 0,4 μ .

Il a fallu l'invention du microscope électronique dont le pouvoir séparateur est de 50 Å environ, pour que ces particules deviennent pratiquement visibles.

C'est à partir des années 1970 qu'on a assisté au démarrage spectaculaire de la minéralogie structurale par microscopie électronique avec un nombre de chercheurs et de publications qui croît d'année en année. L'abaissement de la distance de résolution à quelques angströms sur les appareils de la nouvelle génération ainsi que l'étude systématique par microscopie électronique des roches lunaires rapportées par les missions Apollo, ont certainement contribué à cet essor.

1. Principe du fonctionnement du microscope électronique en transmission

La microscopie électronique est une technique fondamentale dans l'étude des matériaux. Le microscope électronique traditionnel utilise des électrons, dits rapides, d'énergie moyenne comprise entre 10 et 100 KeV, et dont la longueur d'onde associée λ est donnée par la formule :

$$\lambda = h/mv \quad \text{avec } h = \text{constante de Planck;} \\ m \text{ est la masse, et } v \text{ la vitesse des électrons.}$$

Le pouvoir séparateur d'un microscope défini comme la plus petite distance entre deux points de l'objet qui permet encore la séparation de leurs images données par l'objectif, est lié à la longueur d'ordre λ , à l'indice de réfraction n du milieu entre objet et objectif et à l'ouverture α de l'objectif par la relation :

$$\lambda/d = 0,61 \lambda / n \sin \alpha$$

...

Pour un courant d'électrons de 100 KeV la longueur d'onde associée est d'environ $4,10^{-2} \text{ \AA}$, à laquelle correspond une limite de résolution de l'ordre de quelques \AA .

Sur les figures jointes sont présentés le schéma d'un microscope électronique à transmission et celui utilisé à Bondy (J E M - 100 U). Les électrons produits par un canon à électrons et accélérés par une haute tension stabilisée forment un faisceau monocinétique dont la propagation nécessite un vide de 10^{-5} torr. Le canon produit une première localisation en un "cross-over" d'environ 100 μm de diamètre. La première lentille d'un condenseur double magnétique donne une image réduite du "cross-over" (environ 1 μm) cette image étant transférée sur l'objet par la seconde lentille avec un agrandissement 1. Le double condenseur permet d'obtenir un faisceau très fin sur la préparation, ce qui a l'avantage de limiter la partie soumise au bombardement électronique.

L'éclairage a la plus faible cohérence lorsque l'image de la source est formée sur la préparation : C'est le mode utilisé pour effectuer la micrographie de corps amorphes ou de corps cristallisés, quand on désire une image morphologique fidèle.

L'éclairage le plus cohérent possible est obtenu par surfocalisation maximale du condenseur : ce mode renforce les effets de diffraction, il est utilisé pour mettre en évidence les propriétés liées à la périodicité.

Après avoir traversé l'échantillon à étudier, les électrons traversent deux lentilles électroniques: la première, la lentille objectif permet de mettre au point sur l'objet en faisant varier l'intensité du courant d'excitation; la seconde, la lentille de projection permet de faire varier le grandissement.

L'observation visuelle a lieu normalement sur un écran fluorescent. Pour l'enregistrement des images, on utilise des films plans ou plaques photographiques spéciales à émulsion mince et grain très fin permettant l'agrandissement nécessaire à l'exploitation de la résolution de l'appareil (Kodak électron image film 4463 - 6,5 x 9 cm).

En résumé, le principe du microscope électronique consiste à utiliser un faisceau d'électrons lancés à grande vitesse pour "voir" l'objet. L'optique d'un tel microscope est constituée par une série de champs électriques ou magnétiques et l'on rend visible le faisceau d'électrons en le recevant sur un écran fluorescent ou sur une plaque photographique. Du point de vue technique, il faut placer l'objet à examiner à l'intérieur de la chambre où se déplacent les électrons et où règne un vide extrêmement poussé afin d'éviter l'ionisation par chocs des particules de gaz. C'est dire aussi que l'on ne peut examiner que des objets pratiquement secs. (Figure 3 - 4).

Schéma de principe d'un microscope électronique à transmission

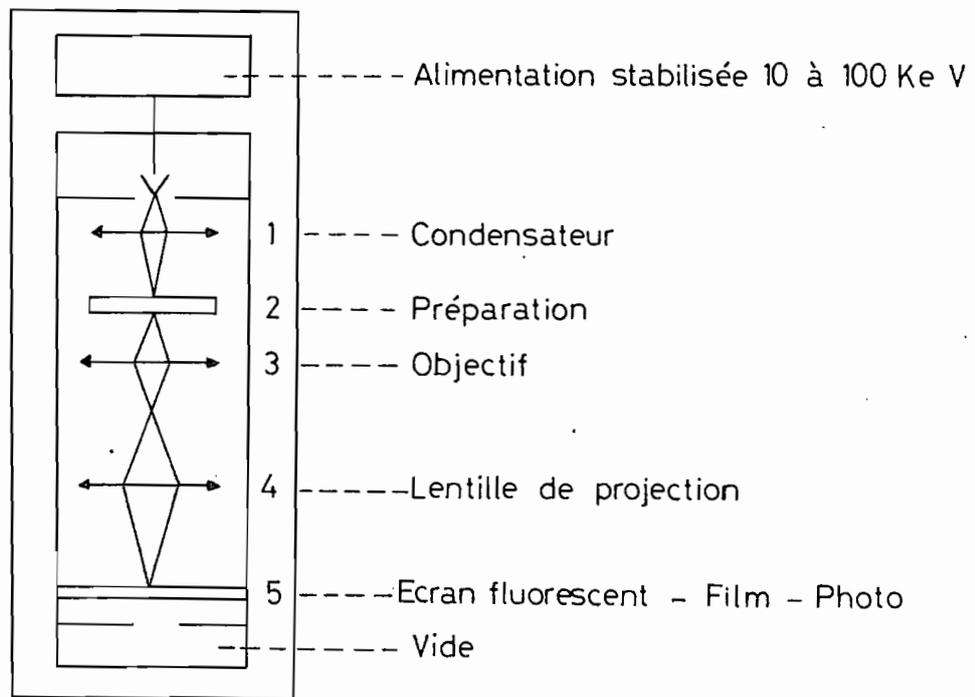
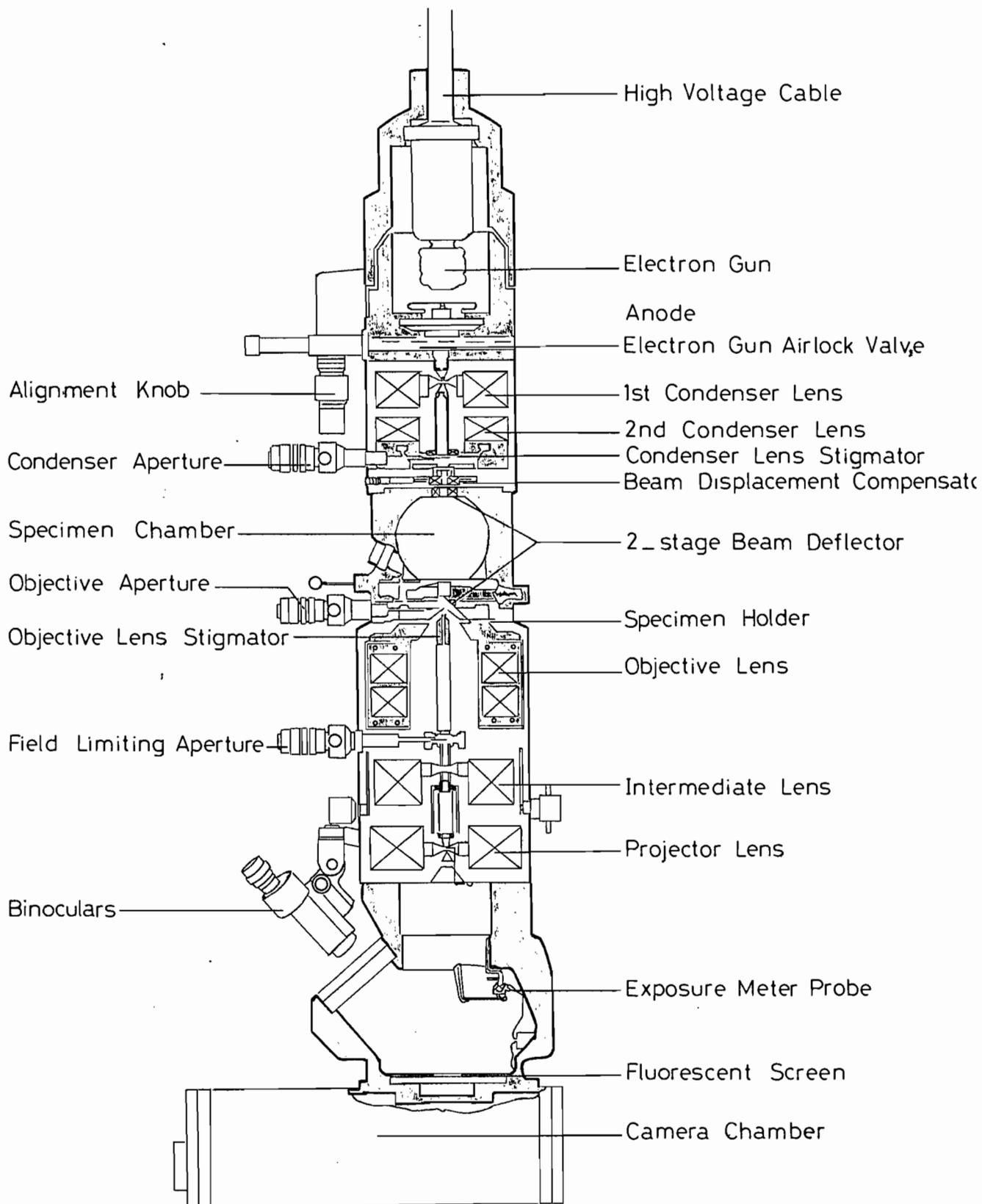


Figure 3

JEM _ 100 U ELECTRON MICROSCOPE

Column



2° Préparation des échantillons

Les électrons étant rapidement arrêtés par la matière, il faut des préparations extrêmement minces, car avec les objets un peu épais on ne voit que leurs contours. De plus un support est nécessaire pour amener et maintenir la préparation dans le plan objet de l'appareil. Il doit être transparent aux électrons, supporter le bombardement du faisceau et ne pas introduire de perturbation dans l'image ou le diagramme de diffraction. On utilise en général des membranes amorphes, carbone ou matières plastiques, supportées elles-mêmes par des grilles métalliques très fines.

L'échantillon, quant à lui, doit subir divers stades de préparation variant avec la nature du matériau et le but à atteindre: polissage chimique, clivage, broyage, coupes minces à l'ultramicrotome, amincissement par bombardement ionique, suspension. Pour l'étude des minéraux, mais aussi pour d'autres minéraux finement broyés, une suspension de particules peut être réalisée dans un milieu aqueux ou une solution eau-alcool. Une goutte de cette suspension est déposée dans une grille de microscopie électronique recouverte d'une fine membrane de carbone. Au cours de l'évaporation du liquide, les particules se déposent sur la membrane, leur plus grande surface parallèlement à celle-ci.

3° Examen au microscope

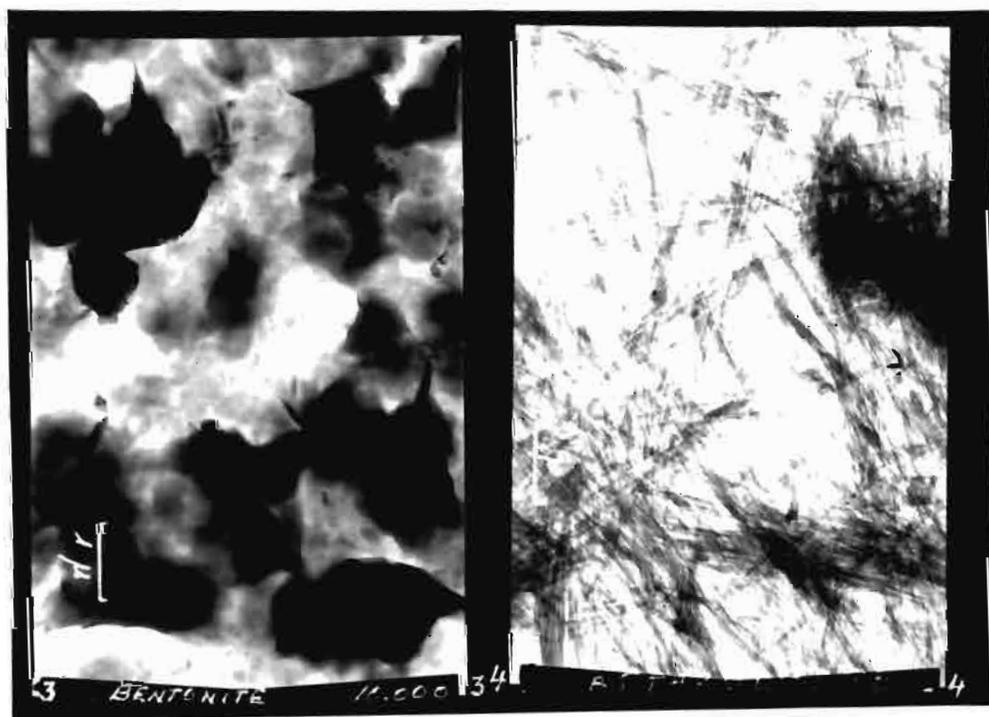
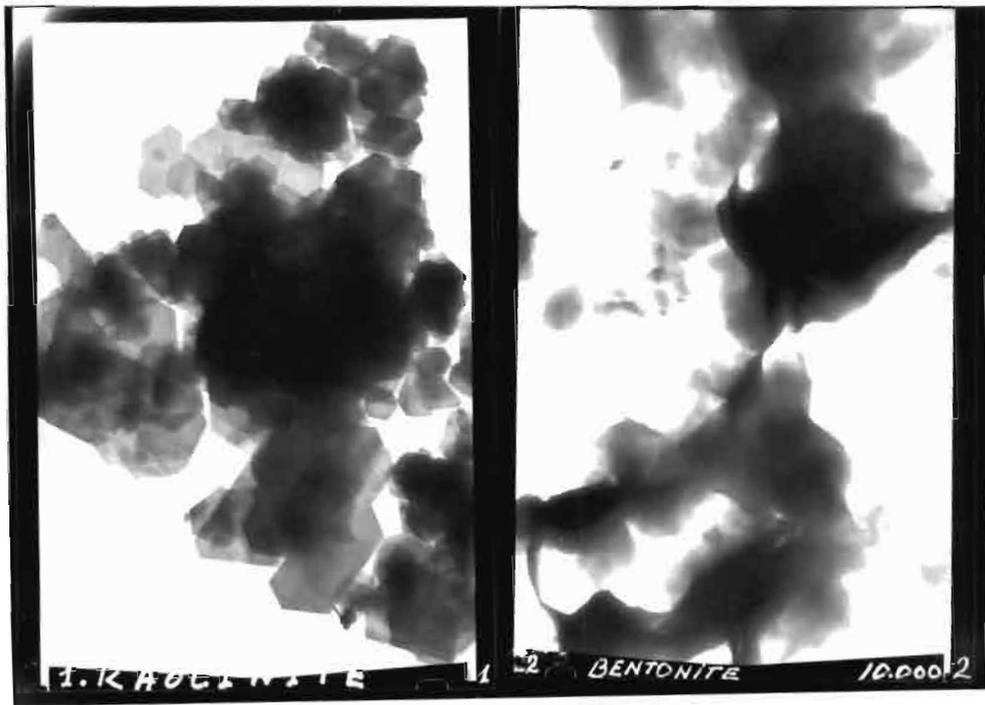
Presque toutes les particules argileuses ont l'aspect de feuillets de forme hexagonale, empilés. Les montmorillonites ont des molécules plus petites que les kaolinites et de forme moins caractéristique. Les attapulgites sont souvent fibreuses. Cet examen permet de distinguer aisément les argiles proprement dites du quartz très fin.

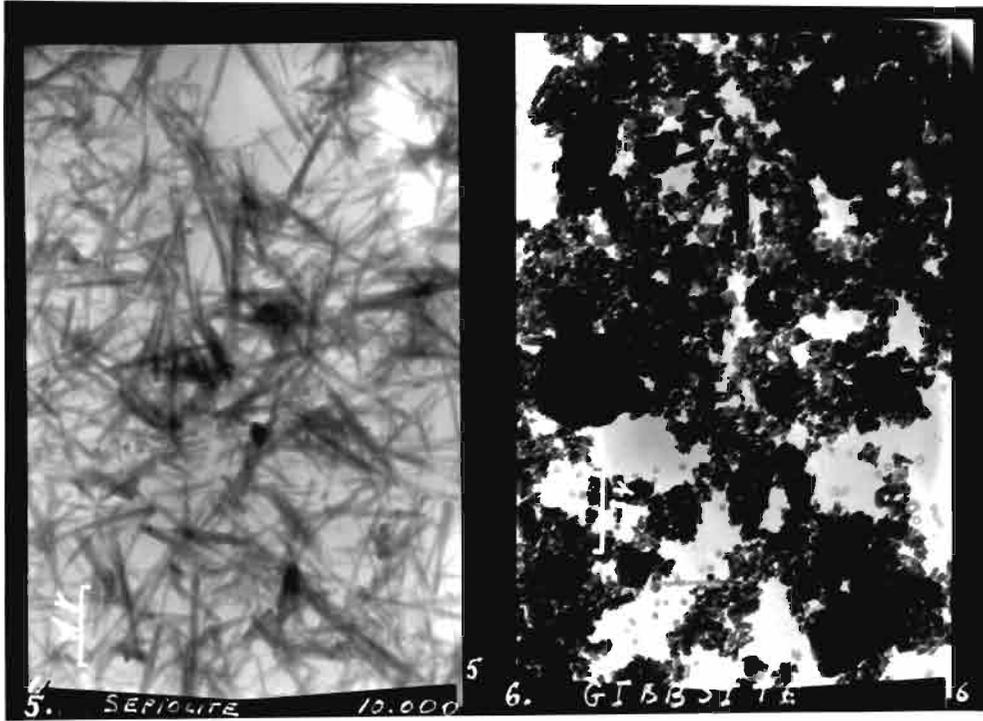
A titre d'application nous avons examiné quelques argiles et minéraux argileux de type courant : Kaolinite, bentonite, attapulgite, sepiolite, gibbsite, halloysite, Illite, vermiculite, chlorite, goethite.

(Planches 20 - 21 - 22 - 23)

En plus, nous avons étudié les échantillons analysés antérieurement. Aussi est-il aisé de constater que les résultats obtenus se complètent parfaitement. (Planche. 24)

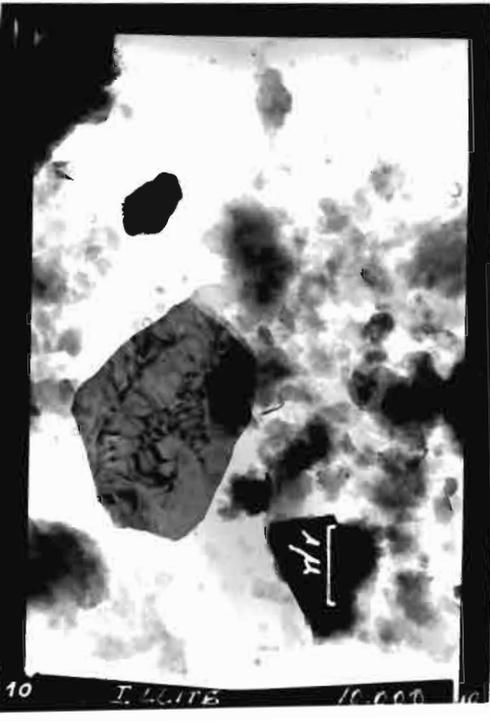
...



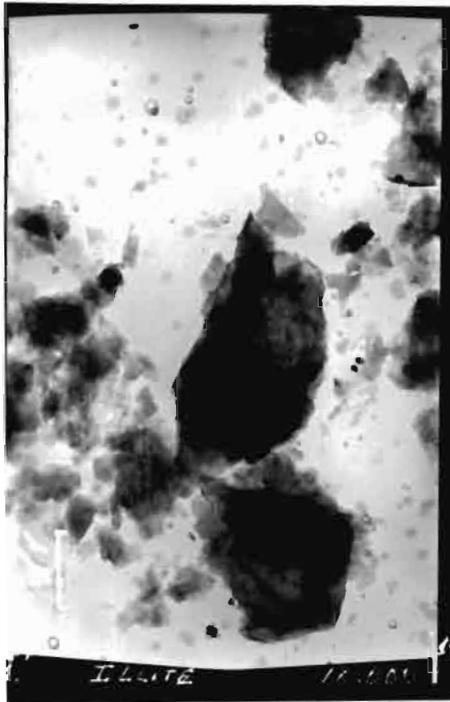




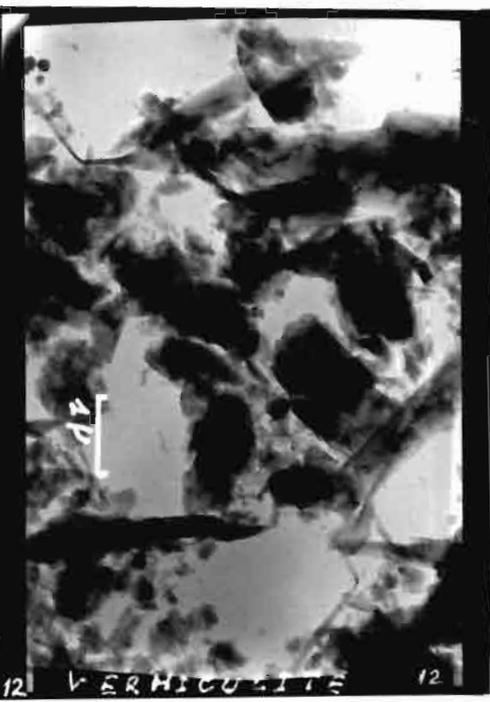
9. HALLOYSITE 10,000



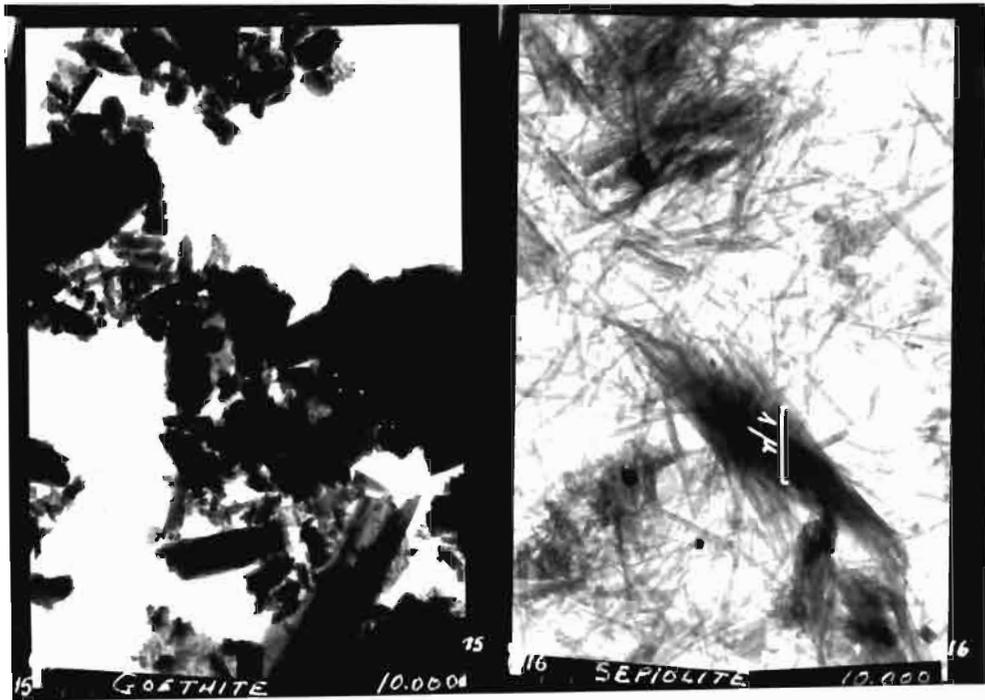
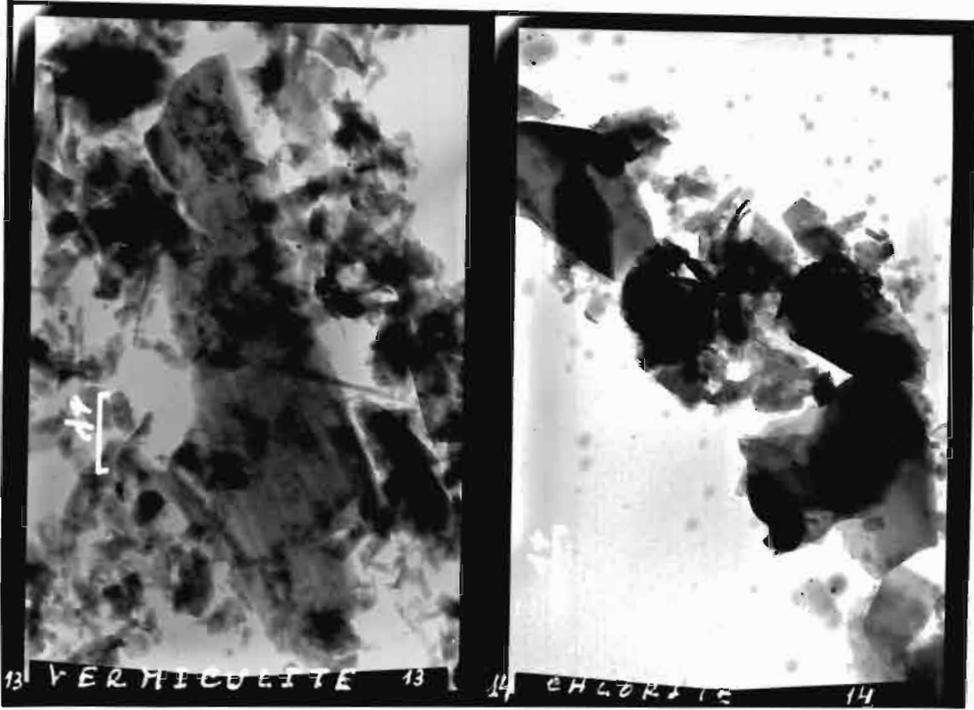
10. ILLITE 10,000

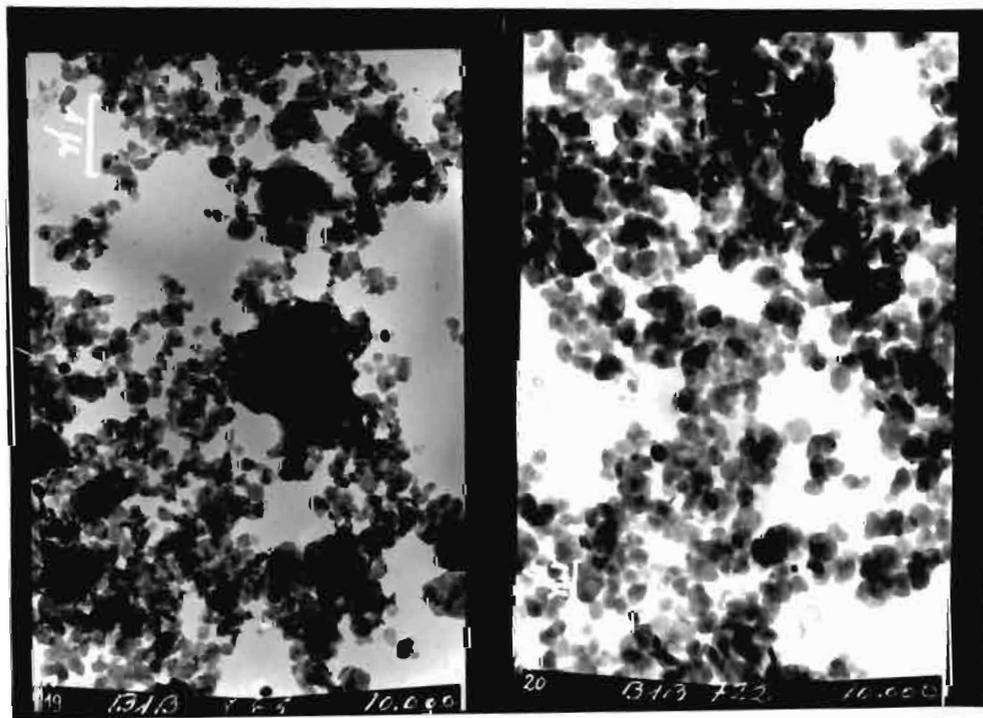
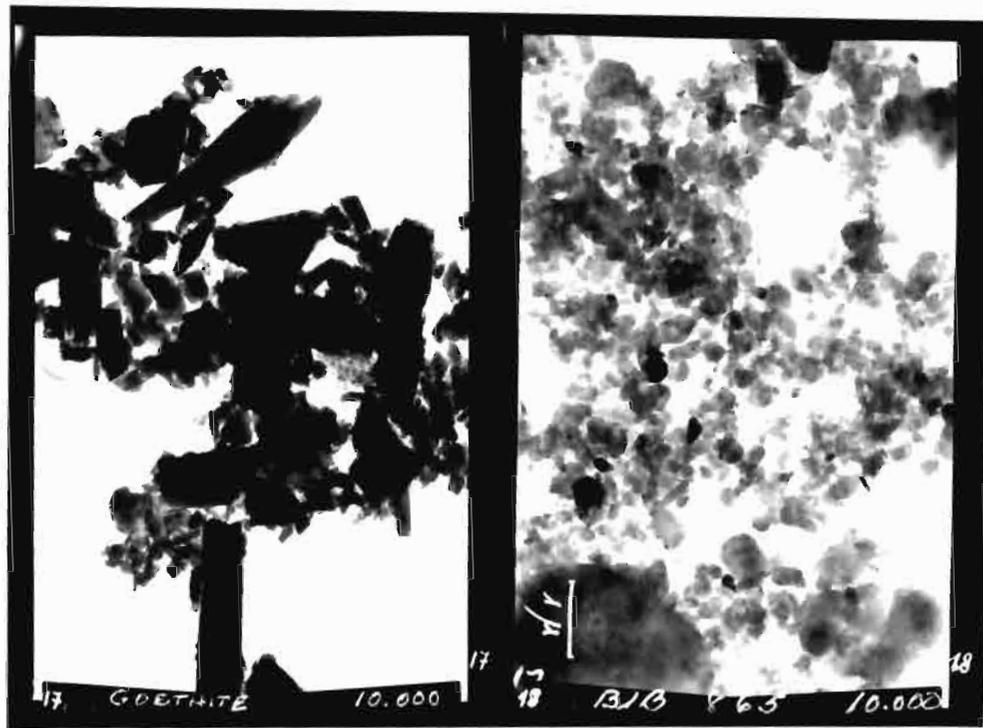


11. ILLITE 10,000



12. VERMICULITE 10,000





	A T D	A T P	Rayons X	Microscope
BIB 722	Kaolinite +	Kaolinite:84,1%	Kaolinite +	Kaolinite +
723	amorphe	amorphe 10,4 %	traces d'illite	illite +
724		eau 5,5 %	- " -	goethite
BIB 861			Kaolinite	- " -
862			avec un peu d'illite	
863			et de goethite	- " -
864			- " -	- " -
865				
Bentonite	Montmorillonite		Montmorillonite	Montmorillonite

4°. Microdiffraction d'électrons :

a) Rappel sur la nature des rayonnements:

On distingue essentiellement deux types de rayonnements suivant leur nature :

- les rayonnements électromagnétiques :
par exemple les rayons X
- les rayonnements corpusculaires:
par exemple les électrons, les neutrons

i) Les rayonnements électromagnétiques:

Ils sont constitués par un champ électromagnétique sinusoïdal de fréquence ν ou de longueur d'onde λ , se propageant dans le vide à la vitesse C (vitesse de la lumière). C'est un rayonnement photonique : son énergie peut être mesurée et son transport a lieu sous forme de photons. Chaque photon transporte une énergie égale à :

$$\lambda E = h \nu / \text{ avec } h = \text{constante de Planck}$$

ii) Les rayonnements corpusculaires

Ils sont constitués par des particules de masse m animés d'une vitesse v . Ils ont donc une énergie critique définie par la relation :

$$\lambda E c = 1/2 m v^2 /$$

...

D'autre part, à toute particule en mouvement correspond une onde associée de longueur d'onde λ , telle que :

$$\lambda = \frac{h}{mV} \quad (h = \text{constante de Planck})$$

Cette relation établie par Louis de Broglie (1924) est confirmée par la diffraction des électrons.

Pour les deux types de rayonnement, il apparaît donc une dualité entre l'onde et la corpuscule qui explique les similitudes observées dans l'interaction de ces rayonnements.

b) But de la microdiffraction d'électrons

La microdiffraction électronique (diffraction sélective), associée à la microscopie électronique, est un outil de choix pour l'étude des minéraux argileux qui sont constitués généralement de particules invisibles à l'oeil nu et au microscope à lumière. Elle permet de former le diagramme de diffraction d'une seule particule, même de taille inférieure au micron donc d'étudier séparément chaque constituant d'une argile, même sous forme de traces.

Dans ce sens, elle présente de gros avantages sur la diffraction des rayons X qui ne peut fournir sur la structure des minéraux argileux que des renseignements de nature statistique, intégrés sur le très grand nombre de particules qui constituent la préparation.

N'étant pas limité par le diaphragme de l'objectif, le diagramme de diffraction contient théoriquement plus d'information que l'image; il comporte souvent un grand nombre de réflexions. La suite d'opérations pour déterminer la structure par diffraction des électrons est le même que dans le cas des rayons X.

A titre pratique nous avons passé à la microdiffraction électronique un " monocristal de kaolinite et un " monocristal" de montmorillonite.

...

SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX

ORSTOM-BONDY

Laboratoire de SPECTROGRAPHIE

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

MICRODIFFRACTION D'ELECTRONS

Appareil : JEOL JEM 100 U - Tension : 80 kV. Aire de détection objet d_s : _____
 Pose : 4 sec.
 Plan-Film négatif : Kodak 4489 Tirage sur papier : Ilfospeed -Facteur
 d'agrandissement : 1 - N° d'échantillon : BIB 722 - Origine : Gabon
 N° de référence : _____ Opérateur : _____ - Microdiffraction
 d'Electrons effectuée sur particule située au bout de la flèche sur photo:
 $k = 1.668$

Calcul: $d_A^\circ = \frac{Kx2xL}{5xD}$ $K = C^{ste}$. L = long. en mm de 5 cm sur agrand^t.

B = \emptyset anneaux.

d_A° = distance des plans réticulaires.

: N° d'ordre des	:	:	:	Intensité:
: anneaux (à partir	: D (en mm)	: d_A° (hkl)	: F	: fort
: du centre	:	:	: m	: moyen
:	:	:	: f	: faible
: 1er Anneau	: 7,50	: 4,44	:	M
: 2ème "	: 12,80	: 2,60	:	F
: 3ème "	: 14,20	: 2,34	:	F
: 4ème "	: 20,00	: 1,66	:	F
: 5ème "	: 22,50	: 1,48	:	F
: 6ème "	:	:	:	:
: 7ème "	:	:	:	:
: 8ème "	:	:	:	:
: 9ème "	:	:	:	:
: 10ème "	:	:	:	:
: 11ème "	:	:	:	:
: 12ème "	:	:	:	:
: 13ème "	:	:	:	:
: 14ème "	:	:	:	:
: 15ème "	:	:	:	:
: 16ème "	:	:	:	:
: 17ème "	:	:	:	:
: 18ème "	:	:	:	:
:	:	:	:	:

Extrait des tables R X (Garrido)
E spacements et intensités des raies

N°	d	I	N°	d	I	N°	d	I	N°	d	I
1	7,15	10	13	2,55	8	25	1,89	2	37	1,464	2
2	4,45	4	14	2,52	4	26	1,86	1	38	1,449	4
3	4,35	6	15	2,49	9	27	1,83	4	39	1,426	4
4	4,17	6	16	2,37	7	28	1,80	1			
5	4,12	3	17	2,33	10	29	1,78	5			
6	3,84	4	18	2,28	9	30	1,70	1			
7	3,73	2	19	2,24	1	31	1,68	2			
8	3,57	10	20	2,18	3	32	1,66	8			
9	3,36	4	21	2,13	2	33	1,62	6			
10	3,14	2	22	2,06	1	34	1,58	4			
11	3,09	2	23	1,98	7	35	1,54	5			
12	2,75	2	24	1,93	4	36	1,486	9			

Espèce minérale : Kaolinite



SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX
ORSTOM-BONDY

Laboratoire de SPECTROGRAPHIE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

MICRODIFFRACTION D'ELECTRONS

Appareil : JEOL JEM 100 U - Tension : 80 kV. Aire de sélection objet d : 5
Pose : 4 sec. Plan-Film négatif : Kodak 4489 - Tirage sur papier: Ilf spee
Facteur d'agrandissement : 1 - N° d'Echantillon : _____ Origine : _____
N° de référence : _____ Opérateur : _____ - Microdiffraction d'Electrons effectuée sur particule située au bout de la flèche sur photo:

$$K = 1,668$$

Calcul : $d_A^\circ = \frac{K \times 2 \times L}{5 \times D}$ $K = C^{ste}$. L = long. en mm de 5 cm sur agrandissement, D, = \varnothing anneaux.

d_A° = distance des plans réticulaires.

: N° d'ordre des	:	:	:	Intensité	:
: anneaux (à partir	: D (en mm)	: d_A° (hkl)	:	F : fort	:
: du centre)	:	:	:	m : moyen	:
:	:	:	:	f : faible	:
: 1er Anneau	: 7,5	: 4,448	:	F	:
: 2ème "	: 13,0	: 2,56	:	F	:
: 3ème	: 14,7	: 2,26	:	f	:
: 4ème	: 19,6	: 1,70	:	M	:
: 5ème	: 22,4	: 1,48	:	F	:
: 6ème	: 25,6	: 1,3	:	M	:
: 7ème	: 26,7	: 1,25	:	M	:
: 8ème	:	:	:	:	:
: 9ème	:	:	:	:	:
: 10ème	:	:	:	:	:
: 11ème	:	:	:	:	:
: 12ème	:	:	:	:	:
: 13ème	:	:	:	:	:
: 14ème	:	:	:	:	:
: 15ème	:	:	:	:	:
: 16ème	:	:	:	:	:
: 17ème	:	:	:	:	:
: 18ème	:	:	:	:	:

Extrait des tables R X (Garrido)
Espacesments et intensités des raies

N°	Reflexions basales		Reflexions h k*		N°	d	I	N°	d	I
	d	I	d	I	1	20-9,5	10	13	1,69	5
1	20 - 9,5 (15 - 12)	10			2	6,4	2	14	1,655	5
2	6,4	2			3	5,05	1	15	1,49	8
3			4,5 4,3	7 : 8	4	4,42	8	16	1,38	2
4	3,23-3,08	5			5	3,23 - 3,08	5	17	1,285	5
5			2,56 2,50	8	6	2,83	1	18	1,24	3
6			2,20	1	7	2,55	8	19	1,12	1
7	2,13	2			8	2,47	3	20	1,035	1
8			1,69 1,62	5	9	2,25	2	21	0,975	2
9			1,49 1,48	8	10	2,13	2	22	0,866	2
10			1,285 1,275	5	11	1,88	1			
11			1,235	2	12	1,82	1			

Espèce minérale : Bentonite
(Montmorillonite)



Détermination proposée d'après la microdiffraction d'électrons : BENTONITE

II. ETUDE DES MATIERES ORGANIQUES

Les débris végétaux de toute nature, feuilles, rameaux morts qui tombent sur le sol, constituent la source essentielle de sa matière organique: dès leur arrivée au sol, ils sont plus ou moins rapidement décomposés par l'activité biologique. La matière organique fraîche est ainsi peu à peu transformée et elle donne naissance, d'une part, à des éléments minéraux solubles ou gazeux tels que NH_3 , NO_3H , CO_2 (minéralisation), d'autre part à des complexes colloïdaux qui sont relativement stables et résistants à l'action microbienne (humification), ces composés humiques se minéralisent à leur tour, mais beaucoup plus progressivement que la matière organique fraîche.

A - DOSAGE DU CARBONE

La teneur en matière organique du sol s'obtient généralement en dosant la teneur en carbone, on estime que le rapport matière organique est à peu près constant et égal à $\frac{\text{M.O \%}}{\text{C\%}} = 1,72$.

Le dosage du carbone peut s'opérer par voie humide en faisant agir sur le sol dans des conditions bien définies une quantité connue d'un corps oxydant mais également par voie sèche ou combustion en déterminant le gaz carbonique CO_2 provenant de la matière organique.

1°. Par voie humide

Le carbone de la matière organique est oxydé par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. On admet que l'oxygène consommé est proportionnel au carbone que l'on veut doser. Deux cas peuvent se présenter :

a)- L'excès de bichromate inutilisé dans la réaction est dosé par le sel de Mohr (méthode volumétrique).

b)- Une autre possibilité consiste à effectuer la colorimétrie directe des ions Cr^{3+} bleu vert provenant de la réduction des ions Cr^{6+} (méthode colorimétrique).

i - Méthode volumétrique

L'oxydant employé est l'acide chromique en milieu sulfurique. Il s'agit de doser l'acide chromique en excès. On effectue le dosage à froid au moyen d'une solution d'un sel ferreux (sel de Mohr) - FeSO_4 - SO_4 $(\text{NH})_2$ $6\text{H}_2\text{O}$. L'indicateur est la diphenylamine ; on rajoute généralement du fluorure de sodium ou de l'acide phosphorique pour rendre les ions ferriques inactifs et accroître ainsi la netteté du virage. ...

La méthode à chaud (méthode ANNE) a été adoptée de préférence, car l'attaque de la matière organique est plus complète. De plus, pour que l'oxydation de la matière organique soit plus complète, il faut un excès suffisant de bichromate par rapport au carbone de la prise d'essai.

A Bondy, la méthode volumétrique est utilisée particulièrement pour le dosage de carbone des extraits (extrait à l'acide phosphorique - extrait au pyrophosphate et extrait à la soude des matières organiques).

ii - Méthode colorimétrique

La technique d'attaque du sol est la même que dans la méthode de "ANNE" avec une oxydation de la matière organique aussi complète que possible - à chaud - seule la fin du dosage diffère; au lieu de doser chimiquement l'excès de bichromate non utilisé, on détermine directement par colorimétrie les ions Cr^{+++} bleu vert, qui forment au cours de la réaction et qui sont proportionnels aux équivalents de carbone oxydé.

La courbe de titration colorimétrique se fait par rapport à une gamme solide de glucose de teneur en carbone connue. La lecture est effectuée avec un colorimètre équipé d'un filtre 590 m μ .

L'avantage de cette méthode est de constituer une simplification par rapport aux techniques précédentes puisque l'on supprime le titrage en retour par le sel de Mohr, d'autre part, certaines interférences comme celle du chlore ne jouent pas, enfin cette méthode peut être adoptée à l'automatisation par l'utilisation d'un autoanalyseur.

A Bondy, cette méthode convient bien au dosage de carbone de sols calcaires.

2°. Par voie sèche

Le dosage par voie sèche se fait par le titreur automatique coulométrique CTA - 5C.

La désignation CTA 5C est une abréviation pour "coulométrischer titrier automat" n° de développement 5 pour C.

L'appareil sert à déterminer le carbone, ce dernier doit être transformé en CO_2 . Il travaille sans facteur et donne une indication directe en % de C au moyen d'un compteur à chiffres, la pesée de départ doit être de 0,500 g (ou 0,250 - 0,125 g selon la teneur du sol). Envisagé en absolu, un pas de compteur correspond à 0,5 microgramme (gamma) de carbone.

...

La matière organique est brûlée dans un four à 1250° dans un courant d'oxygène. Le gaz carbonique produit est envoyé dans une cuve d'électrolyse contenant du perchlorate de Ba et est dosé directement par un système de coulométrie (système SCHOEPS-ABRECHT). Ainsi l'agent de titration -Ba(OH)_2 est produit électrolytiquement à partir du perchlorate de Baryum. Il est en présence latente à quantité suffisante, et théoriquement toute quantité de carbone pourrait être titrée. Cependant un temps d'analyse aussi court que possible est souhaitable ce qui nécessite d'effectuer pour les teneurs en carbone plus élevées, une division de gaz exacte de 1 : 00 : 9,00, ce qui fait parvenir seulement une partie sur 10 du carbone à la titration tandis que 9 parties sont rejetées. Ceci est réalisée grâce à une pompe diviseuse incorporée avec l'appareil. Le domaine de mesure est utilement divisé pour la rangée de :

0 - 0,2000 % C sans rejet de gaz d'analyse
pour 0 - 2.000 % C avec rejet de gaz d'analyse
et 0 - 4.000 % C avec rejet et limitation de la pesée de départ à 0,250g.

La commutation sur la pompe diviseuse ou pompe de mesure est effectuée par rotation d'un robinet. La durée d'analyse se monte à environ 2,5 mn. Pour cela, il est présumé que l'échantillon libère son carbone sous forme de CO_2 en environ 30 secondes.

La régulation de la coulométrie est effectuée par une chaîne de mesure de pH. Elle consiste en une électrode de verre et une électrode référence appropriée.

La précision totale, lorsque l'appareil est en bon état et courant de gaz impeccable, en tout cas meilleure que ± 4 pas de compteur, c'est à dire meilleure que ± 2 gamma C quand on travaille sans pompe; elle sera meilleure que ± 20 gamma C avec la pompe.

A titre d'exemple il s'agit d'un sol contenant 0,196 % de C. Si l'on travaille sans pompe et avec 0,5 g de sol, on lit sur le compteur :

00 - 1962

soit 1962 $\frac{1}{2}$ 1962 ppm ou 0,196 % de C.

On a dans la nacelle au départ :

1962 x 0,5 = 980 de C

Si l'on travaille avec la pompe et avec 0,5 g de sol on lit sur le compteur :

000 ' 196

0,196 % de C

On a également dans la nacelle : 196 x 5 = 980 de C.

B. TECHNIQUE D'EXTRACTION de la matière humique

1°. Principe général

La matière organique du sol est une substance complexe qui comprend :

- des matières végétales peu ou pas décomposées et non liées à la matière minérale.
- des produits transformés ou encore "humifiés" solubles soit en milieu acide soit en milieu alcalin
- des produits transformés insolubles, fortement liés à la matière minérale.

L'analyse des matières humiques consiste à déterminer quantitativement ces différentes fractions.

De nombreuses techniques ont été proposées pour l'extraction de la matière organique du sol selon la nature du sol et le but à atteindre. A Bondy, on a adopté une méthode de "standard" pour avoir plus de précision et plus de reproductibilité:

a) Extraction préalable à l'acide phosphorique

($\text{PO}_4\text{H}_3 - 2 \text{ M}$) : L'acide phosphorique extrait les éléments minéraux : calcium, aluminium, fer qui jouent un rôle important dans la fixation de l'insolubilisation de l'humus. Il détruit le calcaire qui emprisonne des particules organiques. Il libère des acides organiques solubles que l'on appelle acides fulviques libres et sépare par densité les matières végétales légères.

Avec prétraitement HCl, l'ion Cl^- gênerait le dosage et avec H_2SO_4 il y aurait formation de sulfate de calcium insoluble.

b) Extraction au pyrophosphate de soude

($\text{P}_2\text{O}_7 \text{ Na}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} - 0,1 \text{ M pH } 9,8$)

Le pyrophosphate de soude se comporte comme un complexant de calcium et d'autres éléments minéraux, il a donc la possibilité d'extraire les produits humiques qui, par leurs fonctions carboxydes (COOH) et hydroxyles (OH), forment des complexes avec les éléments minéraux Ca^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} , en outre son alcalinité permet le passage en solution les produits dispersés. En un mot, il dissout globalement les différentes molécules (acides humiques bruns et acides humiques gris).

Le sol étant agité dans la solution, l'extrait est séparé par centrifugation.

c) Extraction à la soude 0,1 N pH = 12

Après élimination des produits précédents la soude à pH 12 a la possibilité d'extraire des produits humiques très condensés et fortement liés à la matière minérale (acides humiques gris). Dans les sols à forte activité biologique ces produits peuvent se former précocement, ils sont souvent riches en azote et possèdent alors un degré d'oxydation plus faible que les acides humiques pyro.

d) Résidu insoluble

Après les dernières extractions à la soude, il reste un résidu insoluble minéral, séparé par centrifugation, qui contient encore une forte proportion de carbone. Ce carbone résiduel représente 50 à 60 % du carbone total et porte le nom général "d' humine".

Aussi peut on résumer cette méthode standard :

- 2 à 3 extraits PO_4H_3 2M (matières légères
(acides fulviques libres
)
- 1 à 2 extraits au pyro- (complexes calciques
phosphate 0,01M.)
(acides humiques bruns
)
- 1 ou 2 extraits à la soude (grosses molécules
)
0,1 N (acides humiques gris.
- Humine

2° Fractionnement des acides humiques par électrophorèse sur papier

Cette méthode appliquée récemment par DUCHAUF~~OUR~~ et JACQUIN, sépare les différentes molécules d'acides humiques en les soumettant à une migration sur une bande de papier où passe un courant électrique.

La technique utilisée actuellement aux SSC Bondy s'en inspire, mais réalise une électrophorèse simple sur l'extrait global des acides humiques au pyrophosphate à pH 10 et à la soude pH 12, alors que les auteurs précédents effectuent des électrophorèses sur plusieurs extraits à différent pH.

a). Principe de la méthode par électrophorèse

Lorsqu'on dépose une solution d'acides humiques sur une bande de papier filtre imbibée d'une solution saline tamponnée et que l'on soumet cette bande à une différence de potentiel électrique, on observe une migration de l'humus qui s'opère de la cathode vers l'anode.

Après deux heures et demie de migration on constate généralement qu'une partie de l'humus s'est déplacée d'une dizaine de centimètres alors que l'autre partie reste voisine de la dépose.

On observe généralement deux taches distinctes d'acides humiques, l'une de couleur gris foncé près de la dépose qui prend le nom "d'acides humiques gris" et l'autre de teinte brune à l'extrémité opposée appelée "acides humiques bruns" entre les deux taches une partie claire intermédiaire prend conventionnellement le nom "d'acides humiques intermédiaires".

Lorsqu'on arrête la migration, on fait dessécher rapidement la bande de papier, et on effectue une lecture de noircissement à l'aide d'un densitomètre optique (A Bondy, on utilise le densitomètre automatique D.I.4).

La représentation de la longueur de bande permet de dresser un diagramme ou électrophorégramme à partir duquel une lecture de surface permet d'obtenir la répartition quantitative des différents types d'humus.

b). Mode opératoire

On calcule une prise d'extrait par le pyrophosphate de sodium 0,101 ou par la soude 0,1 N de façon qu'elle contienne 12,5 mg de C. Sur cette prise les acides humiques sont précipités par l'acide sulfurique concentré (pH = 1), séparés par centrifugation, puis lavés 2 à 3 fois par l'acide sulfurique dilué N/10.

On décante au maximum le liquide surnageant après la dernière centrifugation et on redissout le culot d'acides humiques dans un ml de soude N. Cette solution est conservée dans un tube à hémolyse graduée.

On prépare la bande de papier (arche 302 ou whatman n°1) de telle sorte que la largeur est de 5 cm (longueur, fonction de la cuve utilisée). On trempe la bande de papier dans une solution tampon : phosphate monopotassique 6,8 g + Soude 1,20 g par litre ajusté à pH 7,4 avec OHNa N/5. On essore la bande entre deux feuilles de papier filtre sec et la placer sur la cuve à l'électrophorèse en la fixant sur deux barrettes à l'aide des pinces et en la tendant entre les deux compartiments par des poids.

...

Avec une micropipette de 100 mm³, déposer environ 40 m/m³ de solution humique le long d'une ligne droite de 3 cm, c'est-à-dire en laissant 1 cm libre de part et d'autre du bord du papier. Bien entendu, cette dépose se fait 5 cm de l'extrémité du papier, côté cathode. On place le couvercle et on établit le courant électrique qui est fourni par un bloc d'alimentation de courant continu. On laisse se faire la migration qui est rapide au début pendant 2 h 30 tout en surveillant de temps en temps.

Migration terminée; on retire rapidement la bande de papier en évitant de faire couler du liquide à la surface et la faire sécher immédiatement sous un épipradiateur à l'infrarouge, en suspendant la bande horizontalement par ses extrémités. Après séchage on découpe la bande à la largeur de la bande de lecture (3 cm) et on fait la lecture à l'aide d'un densitomètre.

c). Exploitation de l'Intégrale

Dès la chute du plateau, on peut retirer le diagramme et le transférer sur la planchette à dessiner. La feuille se fixe par pincement dans le bord métallique de gauche. Elle reste droite si elle est bien appliquée dans la feuillure basse de la planchette.

On marque d'un trait les séparations de fractions, soit au point le plus bas si les séparations sont nettes, soit par évaluation de courbes de Gauss si les séparations sont incertaines.

On reporte les séparations en vis à vis sur la courbe intégrale à l'aide de l'équerre. A tous les points d'intersection avec la courbe intégrale, on trace une droite horizontale à l'aide de l'équerre, puis l'horizontale correspondant au départ (0 %) et celle correspondant à la conclusion, dernière fraction (100 %).

On pose la reglette à 100 divisions sur l'intégrale de façon à ce que la division 0 soit sur l'horizontale 0 % et la division 100 sur l'horizontale 100 %. On fait ainsi une division de cet intervalle en 100 parties égales et on ne s'occupe plus que des lignes horizontales parallèles.

On lit les graduations de la reglette qui sont coupées par les lignes horizontales. La différence de l'une à l'autre donne le pourcentage de la fraction correspondante. (Planches : 25)

C - A P P L I C A T I O N S

A titre d'application nous avons dosé 4 échantillons de Gabon (BR-142 D - 182 D - 185 D) et un échantillon témoin (A 900 S) par voie sèche,

extrait la matière humique selon la technique classique, dosé le carbone de chaque fraction respective par volumétrie et fractionné les acides humiques de l'échantillon 142 D par électrophorèse sur papier. Les teneurs en carbone pour mille sont consignées dans le tableau suivant :

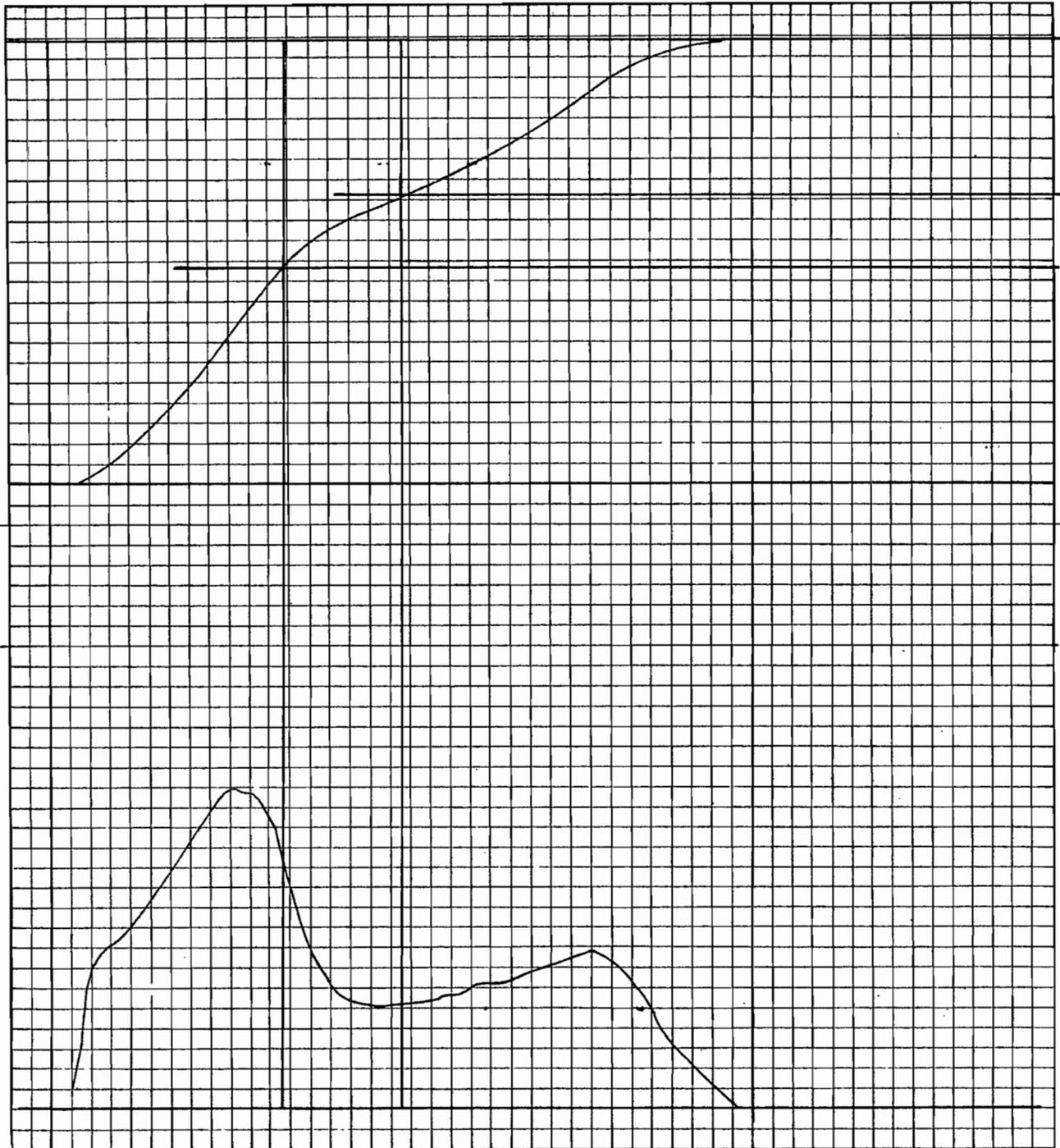
	A 900 S (témoin)	BR	142 D (0-10)	182 D (20 - 30)	185 D (20 - 30)
Extrait (Matières org. lées)	0,45%		0,34%	0,32%	0,18%
Acide phosph. (Acides fulviques)	0,67	0,68	0,67	0,76	0,43
Extrait pyro. (Humus total)	2,96	2,46	2,15	1,80	1,70
(Acide humiques)	2,21	1,78	1,38	0,71	1,38
(Acides fulviques)	0,75	0,68	0,77	1,09	0,32
Extrait soude (Humus total)	2,11	1,61	1,26	0,52	0,65
(Acides humiques)	1,33	0,83	0,55	0,25	0,41
(Acides fulviques)	0,78	0,78	0,71	0,27	0,24
Humine	6,40	6,00	5,28	2,59	2,42
Carbone total (Sol)	15,40	13,50	11,30	6,40	6,19

Voici les résultats du fractionnement des acides humiques par électrophorèse sur papier après dépouillement de l'intégrale (142 D).

Acides humiques gris	48 %
Acides humiques intermédiaires.....	17 %
Acides humiques bruns.....	35 %

...

O.R.S.T.O.M. S.S.C Bondy



RESULTATS

AHG = Acides humiques gris 48%
AHI = Acides humiques intermédiaires..... 17%
AHB = Acides humiques bruns 35%

IDENTITE

142 D - (0 - 10 m)

CÔTE D'IVOIRE

ELECTROPHORESE

D - D O S A G E D E L ' A Z O T E

Le rapport carbone/azote C/N est un indice particulièrement précieux. La teneur du sol en carbone étant sensiblement proportionnelle à la teneur en matière organique le rapport C/N renseigne sur la richesse en azote de l'humus: plus cette richesse est élevée, donc plus le C/N est bas, plus la vitesse de minéralisation est grande, notamment en ce qui concerne la matière organique fraîche, peu transformée. Au-dessus d'un C/N = 25, la minéralisation est lente et ne produit qu'une faible quantité d'azote minéral. La vitesse de minéralisation augmente lorsque le rapport C/N baisse et atteint son maximum pour la valeur optimum de 10. Le rapport C/N est donc le meilleur critère permettant de caractériser l'humus. Aussi le dosage de l'azote comme celui du carbone revêt-il d'une importance capitale.

1. P r i n c i p e d e d o s a g e

Le sol est attaqué à l'ébullition par l'acide sulfurique concentré en présence d'un catalyseur le sélénium en poudre et d'un éleveur de température d'ébullition, le sulfate de potassium. Le carbone et l'hydrogène se dégagent à l'état de CO_2 et H_2O et l'azote transformé en ammoniaque est fixé par l'acide sulfurique à l'état de sulfate d'ammoniaque $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$. C'est l'ion ammonium qui est ensuite dosé.

Le dosage est basé sur la méthode de "Berthelot" qui utilise comme réactif un mélange phénate de soude + hypochlorite de soude en milieu alcalin; en présence d'ammoniaque, il se produit une coloration bleue, dite "bleu d'indophénol" dont l'intensité est en raison directe de la quantité d'azote de la solution. Cette réaction est colorimétrée à 627 m μ .

Le dosage est effectué comparativement à des solutions étalons de sulfate d'ammoniaque .

2°. Précautions à prendre

La coloration évolue avec le temps, le mode d'addition des réactifs, la température et certains éléments gênants, les hydroxydes métalliques. Heureusement l'utilisation de l'autoanalyseur Technicon permet des conditions opératoires très constantes : la température est fixée à 30° par un bain-marie, les hydroxydes sont complexés par une solution de tartrate et citrate de soude. Il existe malgré tout une influence des hydroxydes complexés sur la coloration de l'extrait de sol par rapport à une solution pure d'ammonium.

donc

La gamme établie doit être préparée dans un milieu (liquide de base) contenant du fer et de l'aluminium en quantités assez voisines de celles existant dans l'extrait de sel. Par ailleurs, l'interférence est diminuée en effectuant une très forte dilution de l'extrait, et en améliorant la sensibilité par addition de nitroprussiate de potassium.

...

III. E T U D E D E S S O L S S A L E S

(Sols sodiques ou halomorphes)

1. Définition

Ce sont des sols dont l'évolution est dominée :

- soit par l'existence de teneurs notables en sels solubles;
- soit par une fixation abondante de sodium sur le complexe absorbant.

Dans le premier cas, la conductivité de l'extrait de pâte saturée est supérieure à 4 mmhos/cm à 25°C.

Dans le deuxième cas, le pourcentage de sodium échangeable par rapport à la capacité d'échange doit être supérieur à 15.

Les sols salés se rencontrent le plus souvent sous les climats à faible pluviosité et à forte évaporation (zones arides ou subarides).

Ils sont fréquents dans les zones côtières et dans les régions où les roches sont salines.

2. Etude au laboratoire

Les sols salés ne sont pas favorables aux plantes; ils gênent ou interdisent le développement des plantes cultivées. Mais on peut les corriger en connaissant les trois points essentiels suivants :

- le pH
- la conductivité électrique
- la valeur du S A R ($\frac{Na}{\frac{Ca + Mg}{2}}$) ou la teneur en sodium échangeable par rapport à la capacité d'échange.

Pour avoir une idée de ces trois critères, on a recours à l'extrait de la pâte saturée, ou à l'extrait au 1/2, au 1/5 ou au 1/10.

L'extrait de saturation ou pâte saturée se rapproche du sol en place, tandis que l'extrait au 1/2 et sa suite s'éloigne beaucoup des conditions du sol. On utilise ce dernier du fait que c'est facile à faire, et pour suivre l'effet de salinité de la semence à la récolte.

...

3. Extraction de la pâte saturée

On pèse dans une capsule de porcelaine 200 à 300 g de sol.

On ajoute à la burette de l'eau distillée : 50 ml au départ pour l'humecter, puis petit à petit en bien remuant le sol avec une spatule en vue d'obtenir une pâte lisse sans grumeaux.

On teste le point de saturation : .1°- en formant un tas au milieu de la capsule et en inclinant la capsule verticalement: il faut que la masse coule d'un bloc.

.2°- en prenant une partie avec la spatule et en l'inclinant verticalement sans secousse: il faut que la pâte tombe.

On ramasse la pâte et on forme un trou en son milieu, on couvre la pâte avec un papier filtre humecté et un verre de montre pour éviter l'évaporation.

On laisse reposer une heure et on vérifie, s'il y a de l'eau dans le puits. Au cas où il y en a, on enlève le verre de montre et on laisse s'évaporer à l'air.

Au bout d'une heure, on retravaille la pâte et on refait le même test. Au cas, où il n'y a pas d'eau dans le puits, on laisse la pâte reposer une nuit, couverte, pour éviter l'évaporation.

On centrifuge à 5000T/mn pendant 10 mn et on filtre en recueillant le filtrat dans un flacon cylindro-conique et on bouche. Au cas, où il s'agit d'un sol sableux, on filtre sous vide dans un büchner. Sur ce filtrat, on mesure le pH et la conductivité, on dose les anions (chlorures, carbonate, bicarbonate et sulfate) et les cations (calcium, magnésium, sodium, potassium).

4. Effets du pH :

Pour une teneur donnée en matière organique et azote et avec un drainage correct, surtout en culture irriguée, la fertilité sera d'autant plus grande que le pH sera plus élevé entre pH₄ et pH 7,5. Le pH ne doit pas dépasser le pH 8, même pour les cultures de sols alcalins dont voici les principales: agrumes, arachides, bananes, blé, cacaoyer, canne à sucre, cocotier, cotonnier, haricot, maïs, sisal, tabac.

5. Effets de conductivité

La conductivité caractérise les sols salés, d'une manière particulière, et détermine leur action sur les plantes.

Conductivité	:	Observations
0 - 2 mmhos/cm à 25°C	:	Sols non salés. Favorables aux plantes
2 - 4	:	Sols peu salés. Très peu d'effet sur les plantes, sauf pour les plantes très sensibles: pois, haricot, fraisier, vigne.
4 - 8	:	Sols modérément salés. Toxiques pour de nombreuses plantes, sauf coton, luzerne, céréales, agrumes, abricotier, épinard, betterave, radis.
8 - 16	:	Fortement salés. Très petit nombre de plantes tolérantes: palmier, atriplex.
> 16	:	Très fortement salés.

6. Effets des ions

La salinité provoque une augmentation de la pression osmotique des solutions du sol, empêchant l'absorption racinaire. De plus certains ions sont toxiques à dose importante : Na⁺, Cl⁻, Br³⁻.

7. Effets de la valeur du S A R.

Le bilan ionique (Ca, Mg, Na et K) permet de connaître l'origine de la salure et d'évaluer le S A R ou Sodium-Absorption-Ratio.

Il existe en effet une relation entre le taux de sodium échangeable d'un sol en équilibre avec sa solution saline et celui de cette solution. Cette relation dépend de l'expression:

$$S A R = \frac{Na^+}{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}$$

dans laquelle Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ sont les teneurs en m.e. de la solution du sol.

Cette expression est liée au pourcentage de sodium échangeable (E S P) d'un sol à l'équilibre avec sa solution par la relation:

$$E S P = \frac{100 (-0,0126 + 0,01475 SAR)}{1 + (-0,0126 + 0,01475 SAR)}$$

(o/o de Na échang.)

8. Applications

Nous avons étudié l'extrait de pâte saturée de deux échantillons de sol provenant de Tunisie (E.F.)

	Poids sol	Volume d'eau	pH	Conductivité à 25°C
E	250 g	73 ml :SP= 29,2	7,4	34 mmhos
F	200 g	130 ml :SP= 65,0	7,3	44 mmhos

Connaissant la conductivité, on peut en déduire la teneur en sel (Planche 26)

$$E = 470 \text{ mé/l} \quad ; \quad F = 610 \text{ meq/l}$$

CATIONS (meq %)				ANIONS (meq/ %)						
Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ⁻	CO ₃ H ⁻	SO ₄ ⁻⁻			
E	4,32	0,25	6,61	1,18	14,09	12,58	0,00	0,09	1,18	13,85
F	21,70	0,18	6,51	6,94	35,33	30,19	0,00	0,18	2,57	32,95

9. Interprétations des résultats obtenus

- pH : Bon dans les deux cas
- Conductivité : Sols très fortement salés, nuisibles aux plantes.
- S A R : On transforme d'abord la valeur méq % en me/l.

$$\text{Na} : 4,32 \quad \frac{4,32 \times 100}{29,2} \neq 148 \text{ me/l.}$$

$$21,70 \quad \frac{21,7 \times 100}{65} \neq 334 \text{ me/l.}$$

$$\text{Ca} : 6,61 \quad \frac{6,61 \times 100}{29,2} \neq 226 \text{ me/l.}$$

$$6,51 \quad \frac{6,51 \times 100}{65} \neq 100 \text{ me/l.}$$

$$\text{Mg} : 1,18 \quad \frac{1,18 \times 100}{29,2} \neq 40 \text{ me/l.}$$

$$6,94 \quad \frac{6,94 \times 100}{65} \neq 107 \text{ me/l.}$$

...

$$E : SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}} = \frac{148}{\sqrt{\frac{226 + 40}{2}}} = 12,8$$

$$ESP = \frac{100 (-0,0126 + 0,01475 SAR)}{1 (-0,0126 + 0,01475 SAR)} \neq 14$$

$$F : SAR = \frac{334}{\sqrt{\frac{100 + 107}{2}}} = 32,8$$

$$ESP \neq 33$$

Dans les premiers cas (E), les sols renferment des teneurs notables en sels solubles bien que le pourcentage de sodium échangeable par rapport à la capacité d'échange soit inférieur à 15. Ces sols salins peuvent être améliorés par lessivage des sels solubles par submersion.

Dans le deuxième cas (F) les sols sont caractérisés par une fixation abondante de sodium sur le complexe absorbant. Ces sols alcalins peuvent être traités par apport du calcium pour éliminer le sodium du complexe.

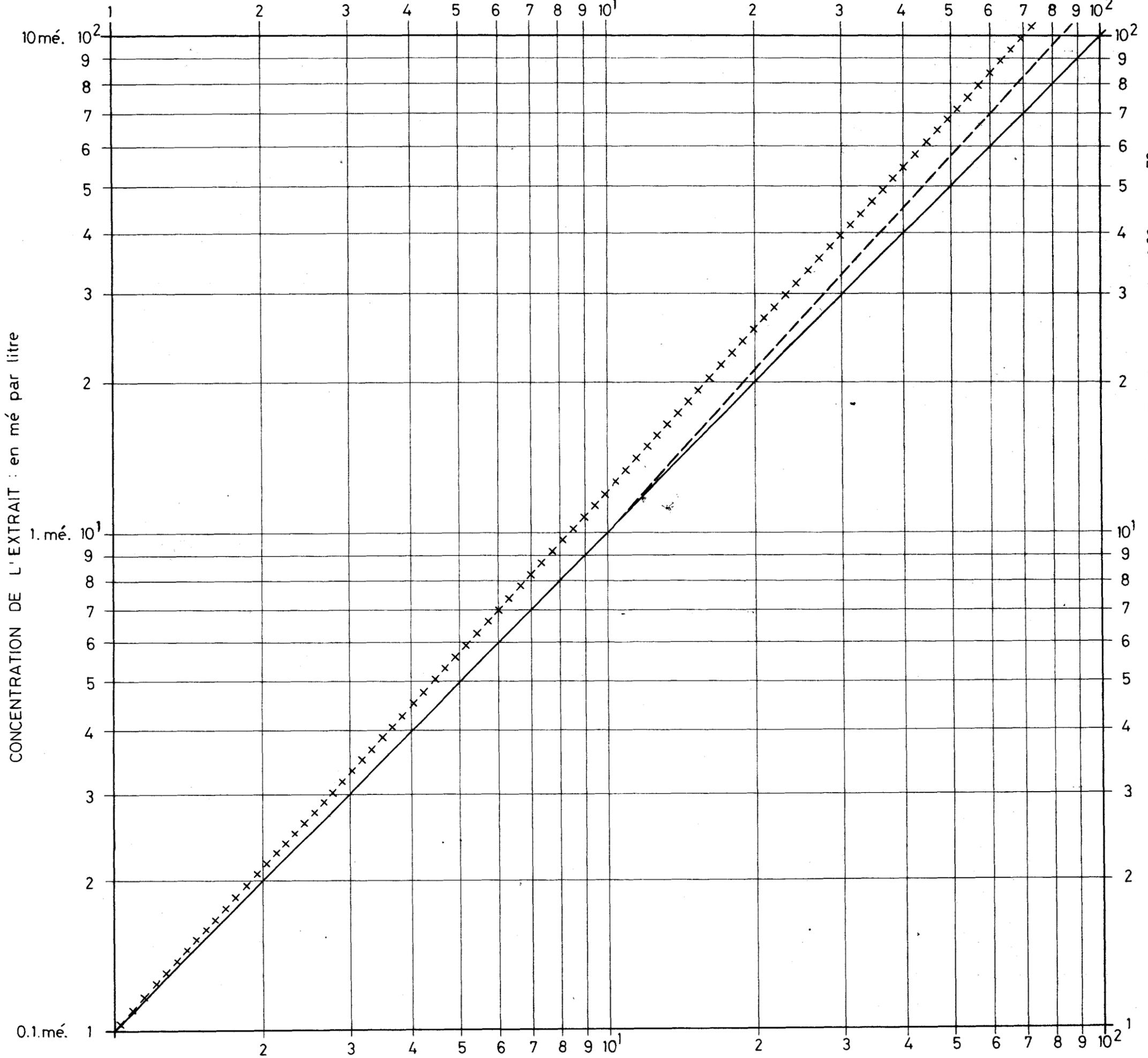
Ce titre documentaire, la planche 27 met en évidence les relations entre les valeurs de l'ESP de quelques échantillons de sol avec les valeurs du SAR des eaux d'irrigation, la planche 28 permet de déterminer la qualité des eaux en fonction de la conductivité et du coefficient d'absorption du sodium et les planches 29 et 30 présentent les diagrammes pour la détermination de la valeur du SAR correspondant à la valeur de l'ESP.

...

Planche 26: Concentrations = de 0.1 à 10.0 me/l (---1.0 - 100.0 me/l. +++10.0 - 1000.0 me/l.)

Conductivités = de 0.01 à 1.00 mmho/cm (---0.10 - 10.0 mmhos. +++1.00 - 100.0 mmhos.) ET 1.00 mmhos

GRAPHE RECTILIGNE DE
PENTE = 1 POUR TOUTES
LES VALEURS ENTRE 0.01



CONCENTRATION DE L'EXTRAIT : en mé par litre

d'après RICHARDS US Département AGRICULTURE Handbook n° 60 page 70

—— 0.01 mmho
--- 0.10 mmho
++++ 1.0 mmho

—— 0.1 mmho
--- 1.0 mmho
++++ 10.0 mmho

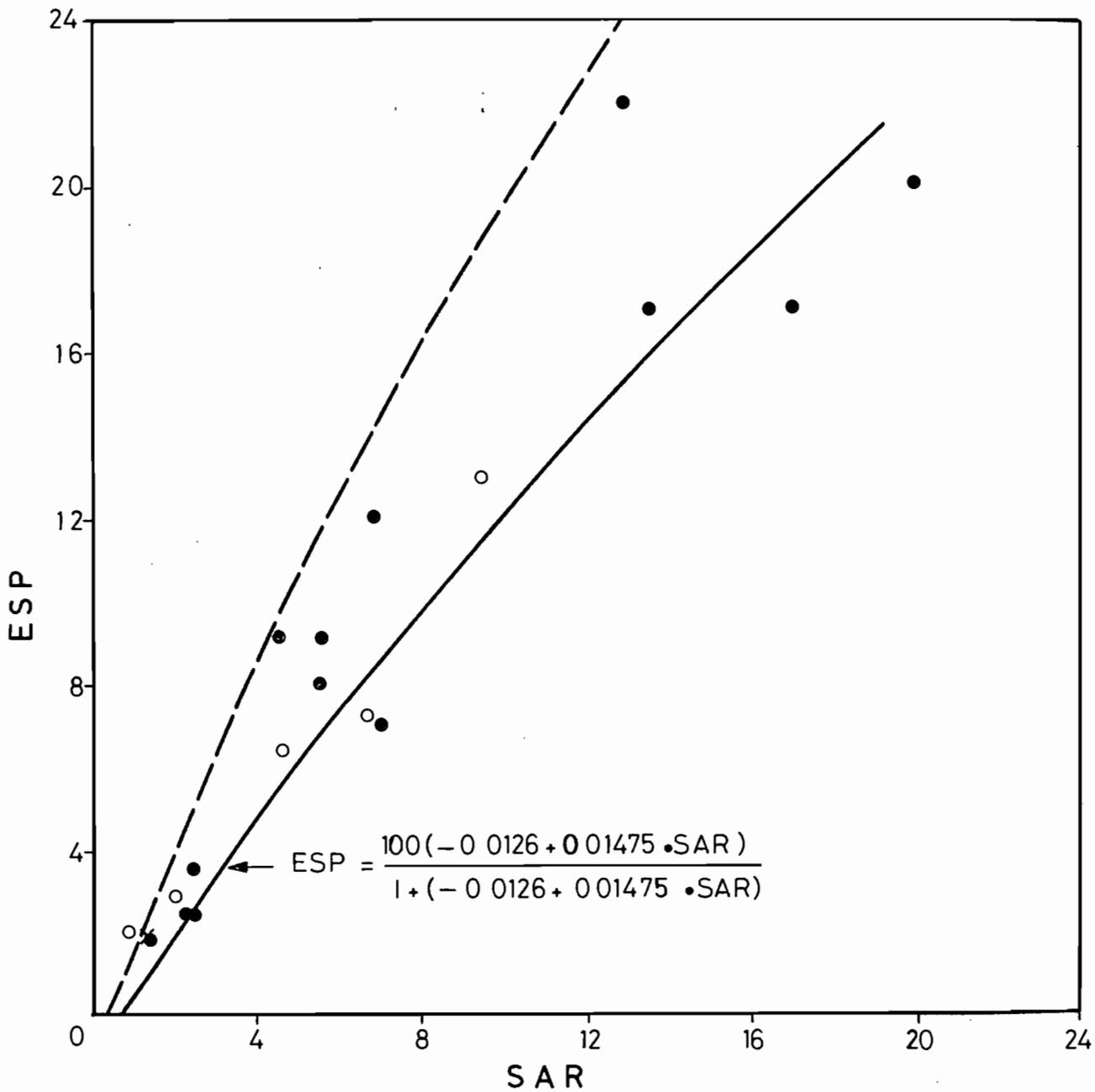
—— 1.00 mmho
--- 10.00 mmho
++++ 100.00 mmho

CONDUCTIVITE DE L'EXTRAIT : en milli_mhos/cm a 25° C

SOLS ALCALINS ET SALINS

ESP = Pourcentage d'ions Na adsorbés par rapport a la totalité de cations adsorbés

SAR = Sodium absorption - ratio



Relations entre les valeurs de l'ESP de quelques échantillons du sol avec les valeurs du SAR des eaux d'irrigation.

- o Petits lysimètres après 42 cycles d'irrigation
- x Grands lysimètres après un lessivage prolongé
- Champs d'observations

SOLS ALCALINS ET SALINS

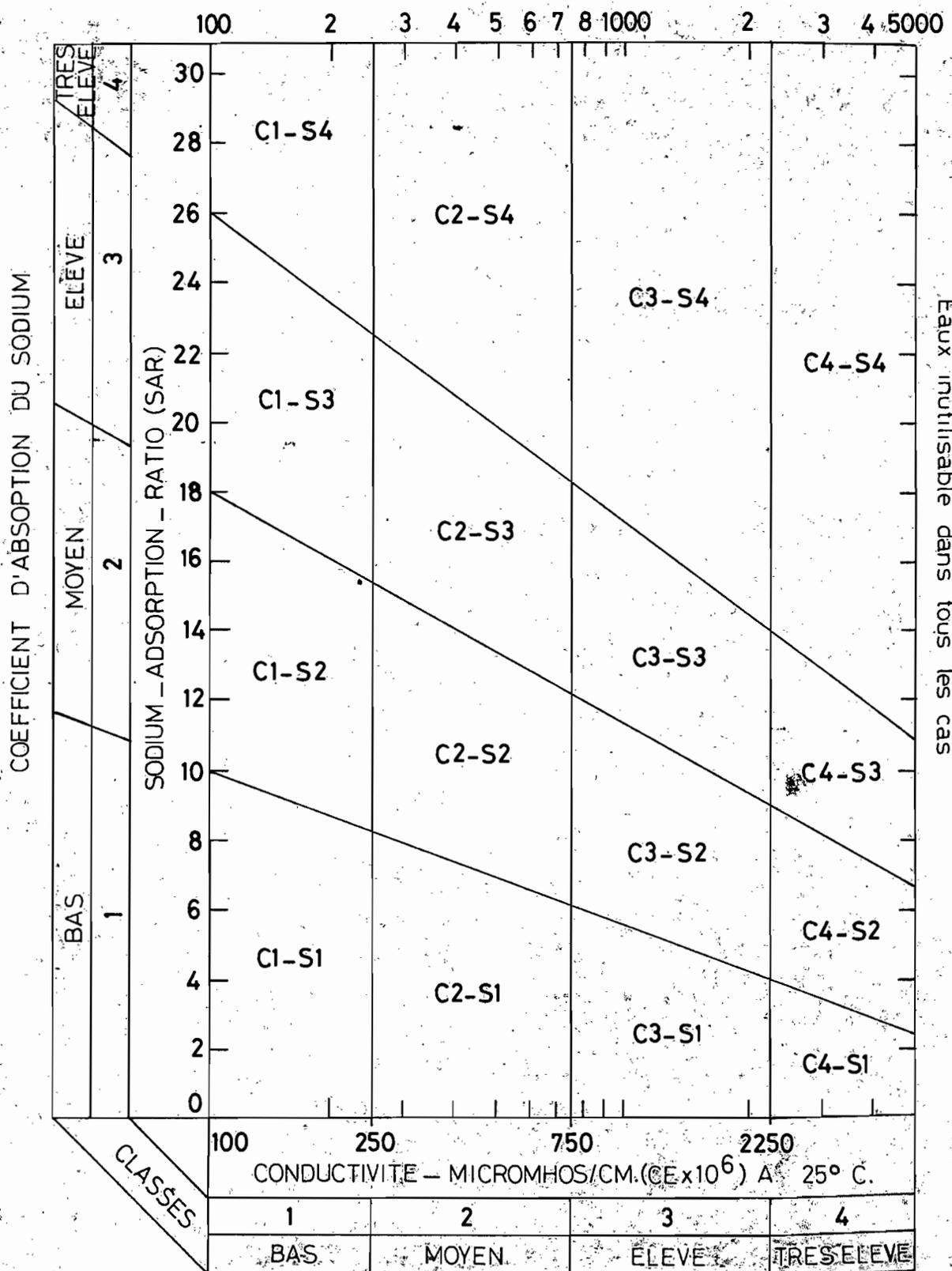


Diagramme pour la classification des eaux d'irrigation

SOLS ALCALINS ET SALINS

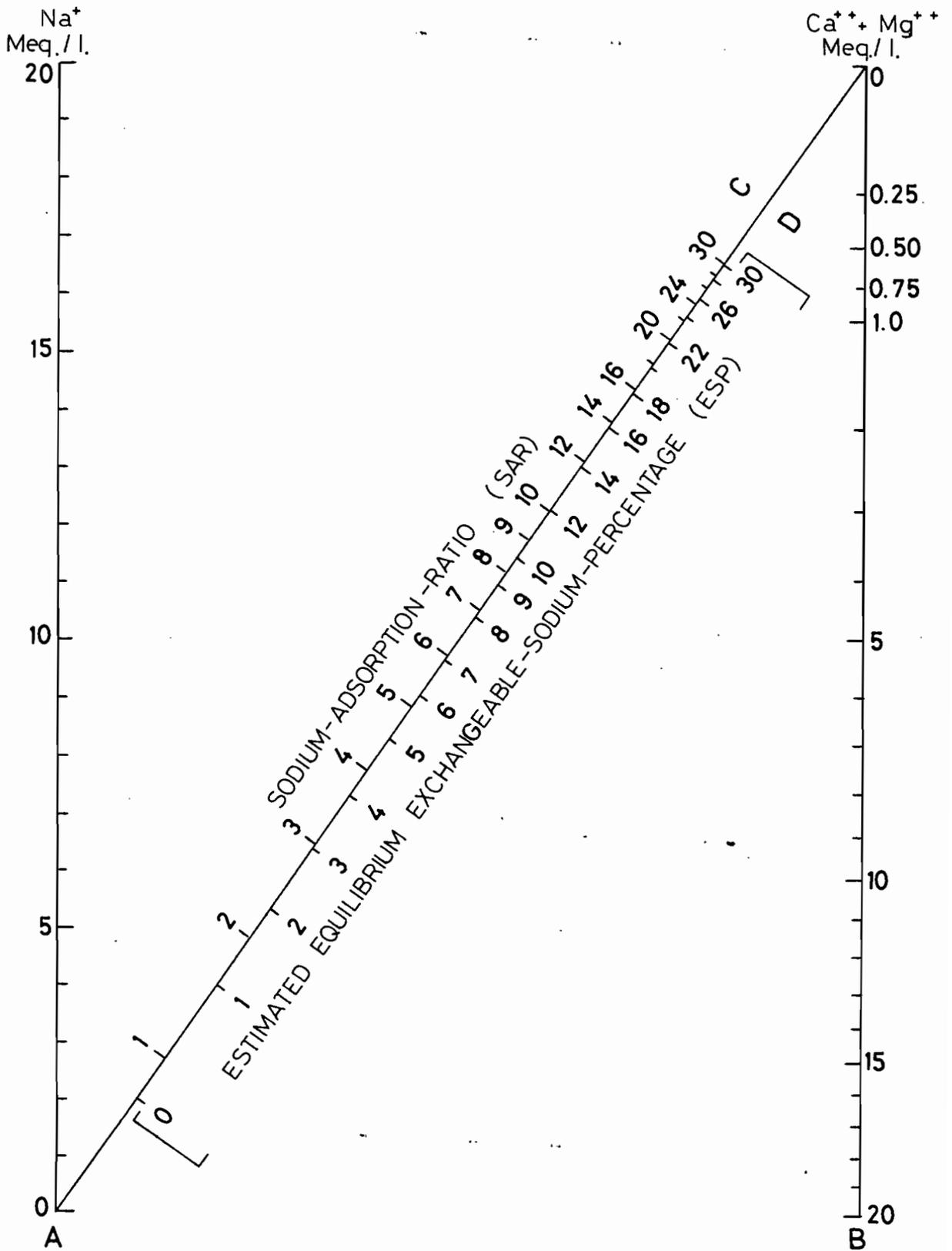


Diagramme pour la détermination de la valeur du SAR de l'eau d'irrigation et pour l'estimation correspondante à la valeur de l'ESP d'un sol en équilibre avec sa solution saline.

SOLS ALCALINS ET SALINS

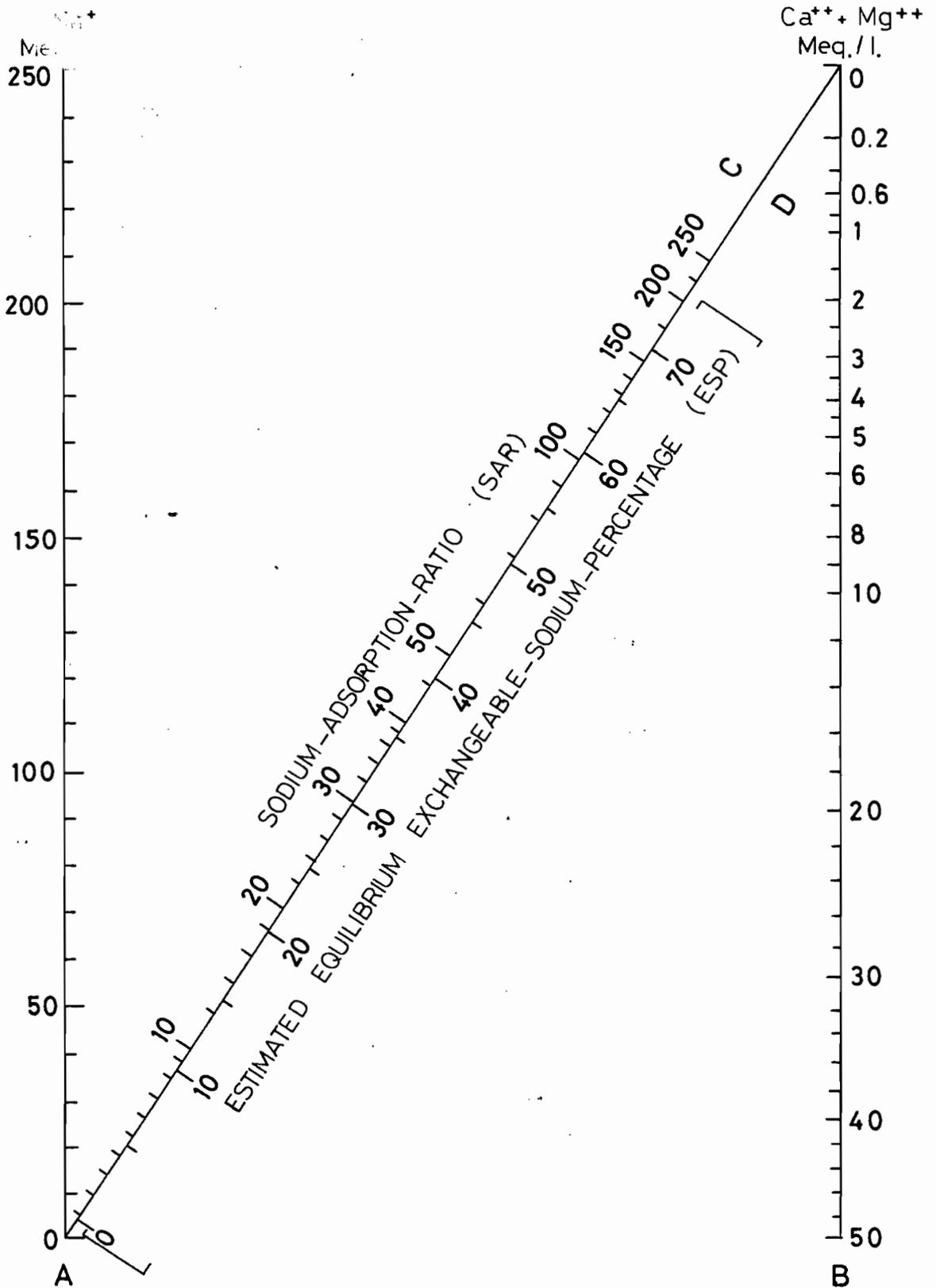


Diagramme pour la détermination de la valeur du SAR d'une pâte saturée et pour l'estimation correspondante à la valeur de l'ESP d'un sol en équilibre avec l'extraction.

IV. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

A. BASES PHYSIQUES

1°)- Historique

Chaque atome est constitué essentiellement d'un noyau où est concentrée pratiquement toute la masse M de l'atome qui porte Z charges positives élémentaires et d'un cortège électronique formé de Z électrons, orbitant autour du noyau, dans le champ électrique créé par le noyau.

Or un tel système ne peut exister d'une manière stable que si son énergie possède certains valeurs bien déterminées, appelées "niveaux d'énergie quantifiés".

Parmi tous ces niveaux, l'un d'entre eux, appelé niveau ou état fondamental, possède l'énergie minimale. Pratiquement, à la température ordinaire tous les atomes et toutes les molécules sont dans leur état fondamental. Les autres niveaux sont appelés des niveaux excités. Le passage d'un atome de l'état fondamental à un état excité ne peut se faire que par un apport d'énergie: énergie mécanique en énergie électronique. L'excitation d'origine électromagnétique, c'est-à-dire par absorption de rayonnement, est la base même de l'analyse par absorption atomique car les électrons peuvent sauter d'une couche à une autre et sont capables d'absorber ou d'émettre certaines radiations.

"Tout atome est capable d'absorber les radiations qu'il est susceptible d'émettre dans certaines conditions"; cette loi établie par KIRCHHOFF en 1859 revêt aujourd'hui une importance considérable puisqu'elle est le fondement même d'une méthode d'analyse chimique : la spectrométrie d'absorption atomique.

L'expérience faite par WOOD en 1902, qui reprend d'ailleurs celle de KIRCHHOFF, illustre l'ensemble du phénomène émission absorption; elle est schématisée figure 5: Dans un ballon B se trouve un morceau de sodium sous basse pression que l'on vaporise en le chauffant sur la flamme f : aucun phénomène n'apparaît. Si l'on éclaire ensuite le ballon avec le flux émis par la flamme F contenant du sodium et qui émet en particulier les raies D (589,0 et 589,6 nm) on constate une illumination du sodium du ballon qui émet dans toutes les directions une lumière jaune (spectre du sodium) : les atomes de sodium dans le ballon, initialement à l'état neutre (E_0) absorbent un quantum de l'énergie excitatrice et passe à l'état énergétique supérieur E_1 ; si l'on masque le flux émis par la flamme F , l'excitation cesse dans le ballon B. Une seconde observation met en évidence l'absorption de la radiation excitatrice par les atomes de sodium: Si, avant de vaporiser

le sodium du ballon B on examine au spectroscope les raies de sodium émises par la flamme F, on constate qu'elles ont une intensité I_0 ; lorsqu'on chauffe légèrement le ballon on observe avec la vaporisation et l'excitation des atomes de sodium, une réduction d'intensité des raies initiales qui devient I ($I < I_0$). En chauffant plus fortement le ballon, l'augmentation du nombre des atomes neutres s'accompagne d'un accroissement de l'absorption.

$$\boxed{\text{Absorbance} = \log \frac{I_0}{I}}$$

Par analogie avec les phénomènes acoustiques WOOD qualifia de résonance les phénomènes ayant leur siège dans le ballon B, puis raies de résonance les raies émises et absorbées par les atomes de sodium.

2°)- PRINCIPE de l'émission et de l'absorption.

i). Identité de niveau : Chaque niveau possède une fiche d'identité comprenant un certain nombre de caractéristiques.

1°- La première d'entre elles est la position du niveau au-dessus du fondamental. On l'exprime le plus généralement en électron-volt: par exemple le premier niveau excité de l'atome de sodium est situé à 2,102eV, celui du potassium à 1,610 eV, et celui du calcium à 2,932 eV.

2°- Une deuxième caractéristique est un nombre représenté habituellement par la lettre J , qui représente le moment cinétique total de l'ensemble des électrons ; ce moment cinétique total est la résultante des moments cinétiques des électrons sur leurs orbites et de leurs spins. Ce nombre J est un nombre entier pour les atomes contenant un nombre pair d'électrons, un nombre entier plus un demi pour les autres atomes. Par exemple :

Sodium état fondamental	$J = 1/2$
niveau à 2,102 eV	$J = 1/2$
niveau à 2,104 eV	$J = 3/2$
Potassium état fondamental	$J = 1/2$
niveau à 1,610 eV	$J = 1/2$
niveau à 1,617 eV	$J = 3/2$
Calcium état fondamental	$J = 0$
niveau à 2,932 eV	$J = 1$

...

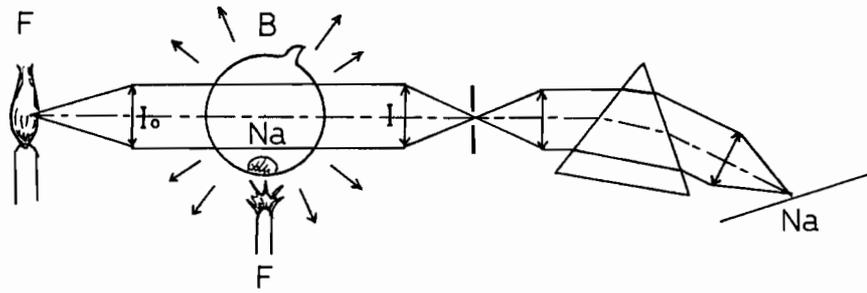


Fig. 5 : Le phénomène émission-absorption
Expérience de Wood

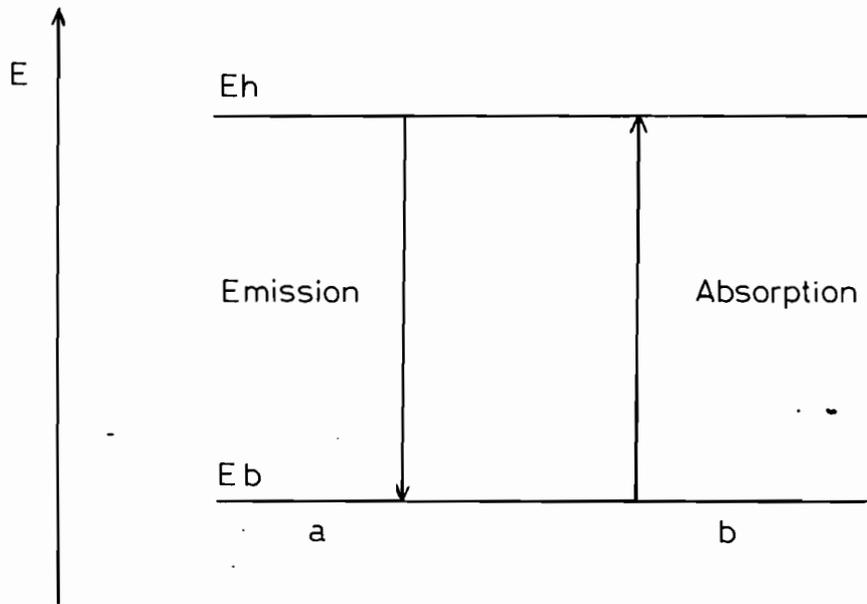


Fig. 6 : Emission - Absorption

a) Emission d'une raie de fréquence

$$\gamma = \frac{E_h - E_b}{h}$$

b) Absorption de la même raie

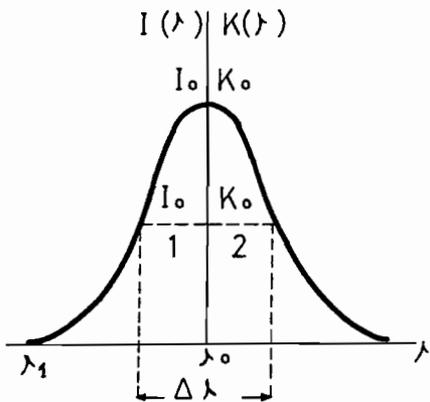


Fig. 7 : Forme d'une raie spectrale
En ordonnées $I(\lambda)$ raie d'émission
 $K(\lambda)$ raie d'absorption

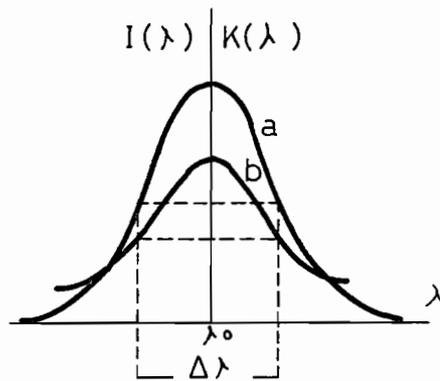


Fig. 8 : Variation avec la longueur d'onde de l'intensité :

- a) Cas d'une raie élargie par effet Doppler.
- b) Cas d'une raie élargie par effet Lorentz pur.

On constate que, les valeurs J sont en général peu élevées, et sont les mêmes pour les atomes d'une même famille du tableau périodique. En fait, le moment cinétique total des électrons se réduit à celui des électrons ne faisant pas partie d'une couche complète. Ces électrons portent le nom d'électrons optiques (ou électrons de valence). Ainsi dans les alcalins, il n'y a qu'un électron ne faisant pas partie d'une couche complète; dans les alcalino-terreux, il n'y en a que deux, etc....

3°- La troisième caractéristique d'un niveau est sa parité. On peut séparer les niveaux d'énergie d'un atome en deux groupes, les niveaux pairs et les niveaux impairs. La parité est celle de la somme arithmétique des moments cinétiques orbitaux des électrons optiques.

Sodium état fondamental	pair (+)
niveau à 2,102 eV	impair (-)
niveau à 2,104 eV	impair (-)

Potassium état fondamental	pair (+)
niveau à 1,610 eV	impair (-)
niveau à 1,617 eV	impair (-)

Calcium état fondamental	pair (+)
niveau à 2,932 eV	impair (-)

Bore, azote, fluor, état fondamental impair (-)

Avec ces trois grandeurs (valeur numérique de l'énergie d'un niveau, moment cinétique total J , parité), nous n'avons pas épuisé toutes les caractéristiques que l'on peut attacher à un niveau. Mais les autres caractéristiques dépendent des modes de "couplage" des électrons entre eux et n'ont pas le même caractère de généralité que celle dont nous venons de parler.

Nous pouvons maintenant définir le niveau de résonance d'un atome : c'est le premier niveau excité de parité opposée à celle du fondamental et dont le J diffère au plus d'une unité de celui du fondamental.

Les exemples cités plus haut montrent que le niveau à 2,932 eV pour le calcium est son niveau de résonance, ainsi que celui à 2,102 eV pour le sodium, ou à 1,610 eV pour le potassium.

ii). Loi de B O H R

L'émission de lumière se fait par transition spontanée de l'atome d'un niveau excité (énergie : E_h) à un niveau moins excité (énergie E_b).

L'énergie perdue par l'atome, $E_h - E_b$, se retrouve intégralement sous forme d'énergie rayonnante; plus précisément sous forme d'un photon de fréquence ν , transportant l'énergie $h\nu$. (fig.6). Le principe de la conservation de l'énergie se traduit par la relation de BOHR:

$$V = \frac{E_h - E_b}{h}$$

($h = 6,62, 10^{-34}$ unités M.K.S.A. ou $6,62, 10^{-27}$ unités C.G.S.) on peut encore l'écrire en faisant intervenir la longueur d'onde correspondante

$$\lambda \text{ (microns)} = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E_h - E_b} = \frac{1,23978}{\Delta E \text{ (eV)}}, \text{ où } c \text{ est la vitesse de la lumière dans le vide (} c = 2,99793, 10^8 \text{ m/s).}$$

Ainsi la transition entre le niveau de résonance du sodium ($E_h = 2,102 \text{ eV}$) et le fondamental ($E_b = 0$) fournit la radiation de longueur d'onde (raie D)

$$\lambda = \frac{1,23978}{2,102} = 0,5896 \mu = 589,6 \text{ nm}$$

L'absorption de rayonnement par un ensemble d'atomes se fait aussi au niveau individuel ; l'absorption se fait photon par photon par les atomes, chaque atome n'absorbant qu'un photon, quand un photon de fréquence ν arrive sur un atome au niveau d'énergie E_b , celui-ci peut éventuellement l'absorber; il possède alors l'énergie $E_b + h\nu$. Mais ceci n'est possible que si cette énergie correspond à un des niveaux excités de l'atome; supposons cette condition réalisée (fig. 6) et soit E_h l'énergie de ce niveau, nous avons alors:

$$E_b + h\nu = E_h$$

$$\text{c'est-à-dire: } \nu = \frac{E_h - E_b}{h}$$

Nous retrouvons exactement la relation donnant les fréquences des raies d'émission :

Un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre.

Les propriétés d'émission et d'absorption sont donc en un certain sens complémentaires. Il y a néanmoins une différence : pour qu'il ait émission d'une radiation donnée, il faut qu'il y ait suffisamment d'atomes dans l'état supérieur de la transition, c'est-à-dire dans un état excité; il y a donc nécessité d'une excitation préalable phénomène de base de la spectrographie d'émission. Au contraire, pour qu'il y ait absorption de cette

même radiation, c'est le niveau inférieur de la transition qui doit être suffisamment peuplé. Si on a le choix de la radiation rien n'empêche d'en choisir une dont le niveau inférieur soit le niveau fondamental; il n'y a alors plus besoin d'excitation.

iii). Coefficient d'EINSTEIN

On définit la probabilité A d'émission spontanée d'une transition entre les niveaux E_h et E_b comme la fraction $\frac{dN_{h \rightarrow b}}{N_h}$ du nombre d'atomes dans l'état supérieur, qui transitent spontanément vers le niveau d'énergie E_b pendant l'unité de temps.

Si, à l'instant t, le nombre d'atomes dans l'état supérieur est N_h , le nombre $d N_h \longrightarrow b$ qui effectue une transition vers le niveau inférieur dans l'intervalle de temps (t, t + dt) s'écrit :

$$d N_h \longrightarrow b = A N_h dt$$

où A est un coefficient de proportionnalité, appelé probabilité d'émission spontanée ou coefficient d'Einstein pour l'émission.

Une raie d'émission est d'autant plus intense; que sa probabilité de transition est plus grande. Les raies les plus intenses correspondent à des valeurs de A de l'ordre de 10^8 à 10^9 s⁻¹.

Si on envoie sur N_b atomes dans l'état inférieur de la transition, un faisceau de rayonnement de fréquence ν donnée par la formule $\nu = \frac{E_h - E_b}{h}$ et la densité spectrale volumique $p(\nu)$; le nombre d'atomes $d N_b \longrightarrow h$ qui pendant le temps dt va absorber des photons du faisceau, est proportionnel à N_b , $p(\nu)$ et dt, et s'écrit :

$$d N_b \longrightarrow h = B_{bh} N_b p(\nu) dt$$

où B_{bh} est un coefficient de proportionnalité, appelé probabilité d'absorption ou coefficient d'Einstein pour l'absorption.

Il existe dans la pratique, une relation entre B et un nombre, désigné par fbh, introduit dans la physique classique comme nombre d'électrons par atome intervenant dans l'absorption de la raie considérée. Ce nombre a été conservé sous le nom de force d'oscillateur, parce que c'est un nombre pair, indépendant du système d'unité. La relation est la suivante:

$$B_{bh} = \frac{4\pi^2 e^2}{mhc} f_{bh}$$

où e et m sont la charge et la masse de l'électron, et λ la longueur d'onde de la transition considérée.

Par exemple, les forces d'oscillateur des raies D du sodium valent respectivement 0,23 et 0,47, celles des raies correspondantes du potassium 0,35 et 0,70.

iiii). Forme et Largeur des raies spectrales

Il n'existe pas de raie monochromatique au sens large du terme. L'énergie émise sur une raie spectrale recouvre toujours un certain nombre de longueur d'onde, en présentant en général un maximum pour une certaine longueur d'onde λ_0 (fig. 7) avec une décroissance systématique de part et d'autre. Il en est de même d'une raie d'absorption : le coefficient d'absorption monochromatique $K\lambda$ présente un maximum K_0 pour λ_0 , avec décroissance symétrique. Pour caractériser la largeur de la raie, on définit la largeur à mi-hauteur, comme la distance $\Delta\lambda$ qui sépare les deux points où l'intensité est égale à la moitié de la valeur maximale.

Toute raie, que ce soit en émission ou en absorption, a donc une forme et une largeur. Les origines de cette forme sont de divers ordres :

a) Elargissement naturel : c'est une conséquence de la durée de vie des niveaux d'énergie. Cet effet est extrêmement faible (250 nm- 1000 nm) et est parfaitement négligeable.

b) Elargissement par effet Doppler : c'est une conséquence du déplacement des atomes du gaz émetteur ou absorbant (fig.8).

Le coefficient d'absorption monochromatique s'écrit en fonction de λ :

$$k(\lambda) = k_0 \exp \left\{ - \left[\frac{(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_D} \right]^2 \right\}$$

où \ln est le symbole des logarithmes népériens, $\Delta\lambda_D$, la largeur à mi-hauteur, liée à T , et à la masse atomique M de l'élément par la relation:

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

...

o). Elargissement par pression (effet Lorentz)

La présence de molécules d'un gaz étranger va se manifester par des chocs qui vont avoir pour effet de changer l'état d'excitation des atomes (figure 8). Le coefficient d'absorption monochromatique s'écrit :

$$k(\lambda) = \frac{k_0}{1 + \left[\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_L} \right]^2}$$

où k_0 est le coefficient maximal, et $\Delta\lambda_L$, la largeur à mi-hauteur qu'est liée à la fréquence Z des chocs par relation :

$$\Delta\lambda_L = Z \frac{\Delta_0^2}{\pi c}$$

En fait, la forme des raies d'absorption dans les conditions d'emploi de l'analyse par absorption atomique, dépend autant de l'effet Lorentz que de l'effet Doppler.

Largeurs Doppler $\Delta\lambda_D$ et Lorentz $\Delta\lambda_L$
de quelques éléments

Elément	Masse atomique	Longueur d'onde en Å°)	T = 2000° K		T = 2500° K		T = 3000° K	
			$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$	$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$	$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$
Na	23	5896	39	32	44	29	48	27
Ba	137	5536	15	32	17	28	18	26
Sr	88	4607	16	26	17	23	19	21
Ca	40	4227	21	15	24	13	26	12
Fe	56	3720	16	13	18	11	19	12
Co	59	3527	13	16	15	14	16	13

Recherche des meilleures conditions théoriques de sensibilités

Le meilleure sensibilité s'obtient :

a) en utilisant une raie dont le niveau inférieur ait la plus forte population possible.

b) s'il existe plusieurs raies d'absorption partant de ce niveau , en choisissant celle qui a la plus grande force d'oscillateur.

c) en utilisant un milieu dont la longueur dans le sens du faisceau soit la plus grande possible,

d) en utilisant une source émettant une raie de même longueur d'onde qu'une raie d'absorption du gaz atomique, et de largeur nettement plus faible.

B. PROPRIETES DES SOURCES D'ATOMES
UTILISEES EN ABSORPTION ATOMIQUE

Au départ l'élément à doser est sous forme d'une combinaison chimique, dont il faut séparer pour obtenir un gaz d'atomes libres. Le procédé utilisé doit évidemment fournir des résultats reproductibles. Ce ci est réalisé par la dissociation thermique, que l'on peut effectuer dans une flamme ou dans un four.

i). Constitution d'une flamme

Une flamme est le résultat de la réaction exothermique d'un combustible et d'un comburant, tous deux gazeux. Les gaz passent à travers un brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion et dont les parois internes sont parfaitement lisses.

Les combustibles utilisés le plus couramment sont : l'acétylène, le propane, le butane, l'hydrogène; les comburants : l'air, l'oxygène pur, le protoxyde d'azote.

On distingue plusieurs zones dans une flamme, où le comburant et le combustible ont été mélangés au préalable. (Figure 9):

a). une zone de réaction, souvent appelée dard, de forme conique, qui présente une émission de couleur bleue quand le combustible contient du carbone.

b). ce dard est surmonté d'une colonne de gaz chauds, appelée panache de forme cylindro-conique, aux limites assez mal définies.

Le dard est la zone où se produisent les réactions entre les produits issus du combustible et du comburant. Son épaisseur est très faible (quelques dixièmes de millimètre) tandis que sa hauteur est fonction du diamètre du brûleur (quelques millimètres).

Le panache est constitué par les gaz issus du dard et sa hauteur est de l'ordre de plusieurs centimètres. Il est le siège d'un équilibre thermique et d'équilibres chimiques à une température définie en chacun de ses points. Cette température est maximale à quelques millimètres au-dessus du dard puis décroît lentement au fur et à mesure qu'on s'élève dans le panache.

...

Cette température, d'autre part, dépend du rapport combustible - comburant et passe en général par un maximum pour le mélange stoechiométrique.

À titre indicatif, voici les températures maximales atteintes pour divers couples comburant-combustibles de composition stoechiométrique à mélange préalable.

Hydrogène	(Air	2000° C
	(Oxygène	2660° C
Gaz de ville	(Air	1840° C
	(Oxygène	2740° C
Propane	(Air	1925° C
	(Oxygène	2850° C
Butane	(Air	1900° C
	(Oxygène	2900° C
Acétylène	(Air	2100° C
	(Protoxyde d'azote	2900° C
	(Oxygène	3110° C

Les espèces chimiques présentes dans le panache sont : H_2O , CO_2 , CO , H_2 , O_2 , H , O , OH , et N_2 , N , NO , si l'on utilise de l'air ou du protoxyde d'azote comme comburant.

ii). Elément à doser dans la flamme

L'élément est présent sous forme de composés chimiques dans une solution acide à une certaine concentration. Son introduction dans la flamme se fait par pulvérisation dans le gaz comburant, en utilisant le phénomène de Venturi (figure 10) : le gaz traverse un orifice étroit, à la sortie duquel il acquiert une très grande vitesse; il en résulte en cet endroit une diminution importante de pression de sorte que si l'on y place l'extrémité d'un tube plongeant dans la solution, celle-ci est aspirée à débit constant.

Les gouttelettes arrivent ainsi au niveau du dard où l'énergie dégagée par combustion les vaporise et dissocie le composé chimique contenant l'élément: c'est l'atomisation. Cette phase est extrêmement brève, et certains composés réfractaires n'ont pas toujours le temps de s'y dissocier. L'équilibre thermique et chimique ne s'établit qu'au niveau de panache. Par suite des chocs avec les espèces chimiques présentes dans la flamme, l'équilibre thermique s'établit entre les divers niveaux d'énergie de l'atome.

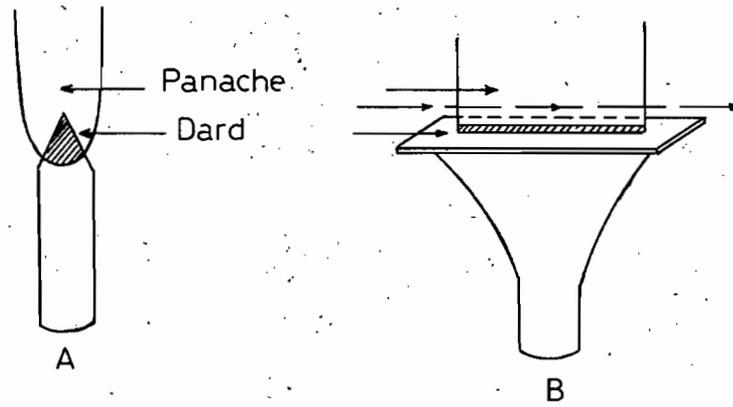


Fig : 9 Brûleurs utilisés en spectrométrie de flamme
A : type "émission". B : type "absorption"

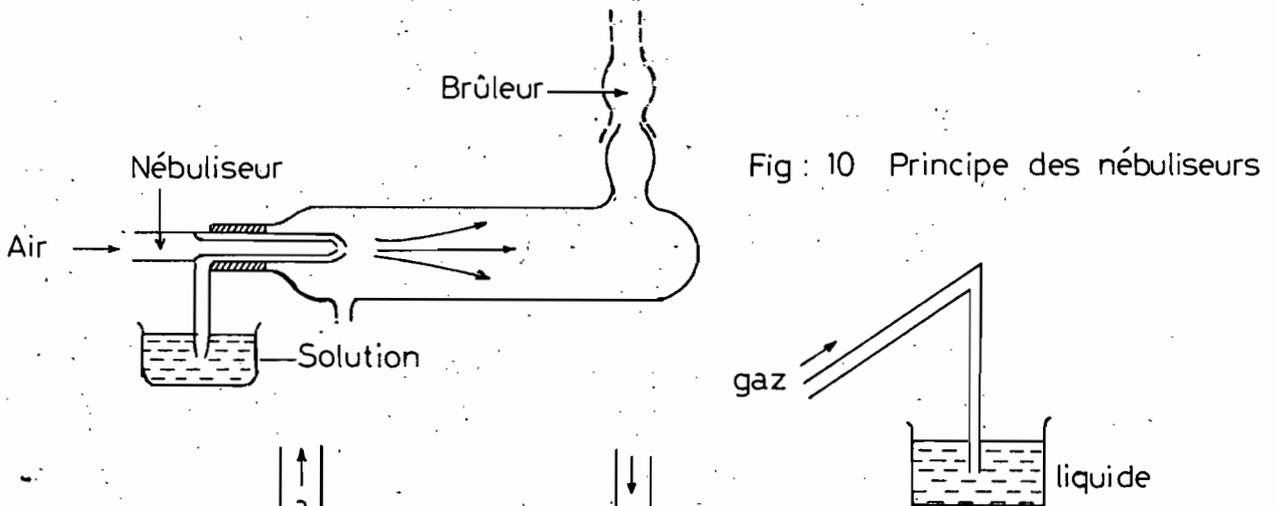


Fig : 10 Principe des nébuliseurs

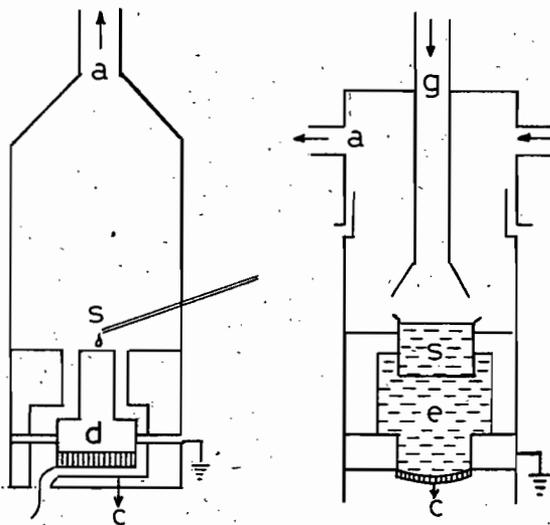


Fig. 11 Deux types de nébuliseurs à ultrasons :
s : solution à nébuliser
a : extraction de l'aérosol
e ou d : liquide ou matériau de couplage
c : sonde à ultrasons
g : introduction d'air

Le rapport des populations de deux niveaux dont l'énergie diffère de E est donné par la loi de Boltzmann:

$$\frac{N_h}{N_b} = \frac{g_h}{g_b} \exp \left(- \frac{\Delta E}{k T} \right)$$

où N_h représente le nombre d'atomes par unité de volume dans l'état d'énergie le plus élevé (atome à l'état excité),

N_b : représente ce même nombre pour l'état d'énergie le plus bas (atome à l'état fondamental)

g_h : = $2J + 1$, poids statique pour l'état d'énergie le plus élevé

g_b : = poids statique pour l'état d'énergie plus bas

k : est la constante de Boltzmann
($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/o°K)

T : est la température absolue (degrés Kelvin)

Numériquement, si ΔE est exprimé en électron volt :

$$\frac{\Delta E}{k T} = 11600 \frac{\Delta E}{T} \text{ (eV)}$$

L'application de cette formule au niveau de résonance et au niveau fondamental fournit les résultats numériques suivants:

Elément	λ (nm)	ΔE (eV)	gr/go	Nr / No		
				2000°K	2500°K	3000 °K
Na	589,0	2.104	2	$10,99 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$5,83 \times 10^{-4}$
Ba	553,6	2.239	3	$6,83 \times 10^{-6}$	$3,19 \times 10^{-5}$	$5,19 \times 10^{-4}$
Si	460,7	2.690	3	$4,99 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-5}$	907×10^{-5}
Ca	422,7	2.932	3	$1,22 \times 10^{-7}$	$3,67 \times 10^{-6}$	$3,55 \times 10^{-5}$
Cu	324,7	3.817	2	$4,82 \times 10^{-10}$	$4,04 \times 10^{-8}$	$6,65 \times 10^{-7}$
Zn	213,9	5.795	3	$7,45 \times 10^{-15}$	$6,22 \times 10^{-12}$	$5,5 \times 10^{-10}$

On voit que le rapport Nr/No dépend essentiellement de la température.

...

iii). SOURCES D'ATOMISATION AVEC FLAMME

La création, à partir d'une solution à analyser, d'une vapeur atomique, capable d'absorber le rayonnement qui la traverse, se décompose en deux temps.

a)- la nébulisation, improprement appelée pulvérisation : c'est la dispersion en un fin brouillard du liquide à analyser,

b)- l'atomisation ou dissociation en atomes du composé chimique dissous.

Les moyens les plus classiques de réaliser les phénomènes sont les flammes. En fait, la plupart du temps, les brûleurs sont couplés à des nébuliseurs et l'ensemble constitue l'atomiseur proprement dit.

1. Nébulisation

Le principe consiste à exposer la surface d'un liquide au repos à l'action d'un jet gazeux, animé d'une vitesse importante. Ce jet peut être soit le comburant seul, soit le mélange comburant-combustible dont la vitesse sera importante, à cause de la distribution par des orifices très petits : : C'est la nébulisation pneumatique. (Figure 10).

L'échantillon est entraîné dans le capillaire par des différences de pression dans le jet gazeux. Le débit de solution Q_l répond à la loi de Poiseuille.

$$Q_l = \frac{r R^4 \Delta P}{8 \eta l}$$

où ΔP pression différentielle (dyne /cm²);

η viscosité g/cm sec;

l longueur du capillaire cm

On admet généralement, et pour les solutions aqueuses en particulier, que le diamètre des gouttes formées par la nébulisation pneumatique satisfait la relation empirique de Nukigana :

$$d = \frac{585}{v} \sqrt{\frac{Q_l}{l}} + 597 \left(\frac{\eta}{v} \right)^{0,45} \left(1000 \frac{Q_l}{Q_a} \right)^{3/2}$$

où d en microns, v vitesse de l'air en m/s, σ tension superficielle dyne/cm, ρ densité en g/cm³, η viscosité en g/cm. sec.

Pour un nébuliseur classique :

$$\begin{aligned} v &= 333 \text{ m/s} \\ Q_a &= 8,5 \text{ l/mn} \\ d &= 13,1 \text{ micron} \end{aligned}$$

Depuis quelques années, on utilise les ultrasons comme un moyen simple et pratique pour obtenir un brouillard injectable dans des sources d'excitation ou d'atomisation; c'est la nébulisation par ultra-sons. L'aérosol étant formé en dehors ces sources, il devient possible de le modifier sans intervenir sur le chimisme de la flamme.

Pratiquement, on peut procéder par deux moyens différents (Fig.11).

- soit déposer goutte à goutte la solution sur une surface vibrante : la nébulisation est alors immédiate;
- soit soumettre la totalité du liquide à la vibration.

On forme un aérosol par ultra-sons, à partir d'une fréquence excitatrice de 20 KH_z, mais pour obtenir un rendement convenable, il faut au moins 800 KH_z, avec une puissance de quelques centaines de watts. Les cristaux répondant à ces normes sont le quartz et les titanates.

Dans la nébulisation par ultra-sons, appliquée à l'absorption atomique, on constate une augmentation de sensibilité :

	Type de nébulisation	
	Pneumatique	Ultrasonique
Cu	0,1 µg/ml	0,01 µg/ml
Ni	0,1	0,01
Fe	0,3	0,03
Zn	0,05	0,004
Mg	0,02	0,0025

...

De plus la quantité de liquide à analyser qui arrive dans la flamme ne dépend plus de sa viscosité ni de sa densité puisque l'aérosol est créé indépendamment. Malheureusement ces dispositifs ne sont pas encore commercialisés et sont restés jusqu'à présent de montage de laboratoire.

Enfin, il existe des techniques excluant la nébulisation

- a) La technique du Solid-Mix
- b) La technique dite du "Bateau" ou "Sampling Boat".

2. ATOMISATION

Elle est réalisée dans différentes flammes et par d'autres moyens moins classiques

a) Les flammes classiques et leurs brûleurs

Une flamme se définit par la manière dont le carburant et le combustible arrivent dans la zone de combustion:

- flamme de diffusion, si le mélange se fait aux lèvres du brûleur

- flamme de mélange préalable, beaucoup plus utilisé actuellement.

Le tableau ci-dessous donne les températures et les vitesses de propagation des principales flammes utilisées; elles ont été calculées pour un brûleur cylindrique de 25 mm de diamètre.

Combustible	Comburant	Réactions	Calories en Kcal.	Vitesse de déflagration m/s	Température K
Butane	Air	$C_4H_{10} + 13/2 O_2 + 26 N_2 \longrightarrow$ $4CO_2 + 5H_2O + 26 N_2$	688	0,82	2170
Propane	Air	$C_3H_8 + 5 O_2 + 20 N_2 \longrightarrow$ $CO_2 + 4H_2O + 20 N_2$	530	0,82	2200
Acétylène	Air	$C_2H_2 + O_2 + 4 N_2 \longrightarrow$ $2CO + H_2 + 4 N_2$ $C_2H_2 + 5/2 O_2 + 10 N_2 \longrightarrow$ $2CO_2 + H_2O + 10 N_2$	106 300	2,66	2600

: Acétylène :	: O ₂ :	: C ₂ H ₂ + O ₂ → 2 CO + H ₂ :	: 106 :	: 11,3 :	: 3300 :
: Acétylène :	: N ₂ O :	: C ₂ H ₂ + 2N ₂ O → 2 CO + H ₂ + 2N ₂ :	: 106 :	: 1,8 :	: 3220 :
:	:	: C ₂ H ₂ + 5N ₂ O → 2CO ₂ + H ₂ O + N ₂ :	:	:	:
:	:	: (réaction dangereuse) :	:	:	:
: H ₂ :	: Air :	: H ₂ + 1/2 O ₂ + 2N ₂ → H ₂ O + 2N ₂ :	: 580 :	: 4,40 :	: 2275 :
: H ₂ :	: O ₂ :	: H ₂ + 1/2 O ₂ → H ₂ O :	: 580 :	: 37 :	: 2825 :
:	:	:	:	:	:

Les brûleurs :

a) air-butane ou propane: Leur avantage réside dans la faible vitesse de propagation. De ce fait, ils sont extrêmement favorables dans le cas d'un nébuliseur indépendant du brûleur (Cu, Zn, Cd).

b) Air-acétylène : La vitesse est supérieure, mais la température plus élevée : cette flamme convient pour la plupart des dosages (flamme oxydante, flamme réductrice).

c) Protoxyde d'azote-acétylène: Ce type permet d'atomiser des éléments formant dans la flamme des oxydes réfractaires. La température y est élevée mais la vitesse plus faible que la précédente. Les brûleurs commerciaux cinétique 50 mm de longueur.

d) Oxygène acétylène, oxygène-hydrogène: Avec ces flammes, on observe un débit turbulent plus difficile à maîtriser que dans les cas précédents.

Signalons qu'il y a d'autres types de flammes:

1°)- Allongées difficilement sur toute leur hauteur (Fuwa et Vallée)

2°)- A zone préférentiellement étirée (Hingle)

Toutes ces techniques que nous venons de voir sont actuellement très concurrencées par les méthodes dites "sans flamme": Si l'absorption atomique avec flamme en raison de sa simplicité de l'appareillage gardera la prépondérance dans l'analyse classique, par contre, les systèmes sans flamme semble devoir connaître un avenir brillant dans le domaine de la microanalyse, en particulier dans la biologie.

...

iii). PROPRIETES DES GENERATEURS DE RADIATIONS UTILISEES
EN ABSORPTION ATOMIQUE.

Les considérations théoriques montrant que la précision d'une mesure sera d'autant meilleure que la radiation devant être absorbée par la population atomique est :

a) Plus strictement monochromatique, c'est-à-dire étroitement centrée sur la longueur d'onde de la raie de résonance.

b) Plus stable. Il s'agit là d'une condition essentielle pour les photomètres monofaisceau, mais qui reste très précieuse pour les instruments à mesure différentielle.

c) Plus intense. En effet, plus la brillance de la source est élevée moins il est nécessaire d'augmenter les facteurs d'amplification du signal de mesure et plus le bruit de fond apparaît réduit.

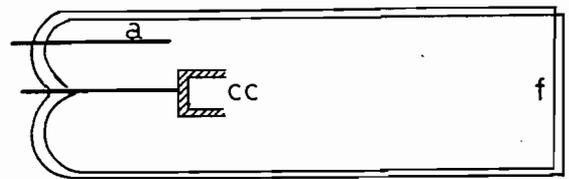
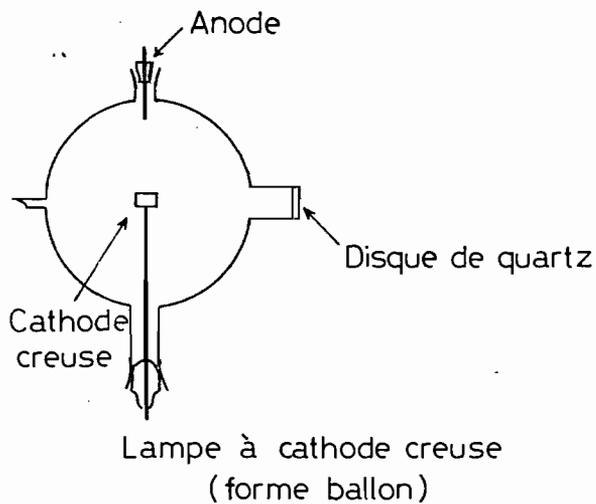
1. Utilisation des sources à fond continu d'émission

L'utilisation des sources à fond continu (au deutérium ou au xénon dans l'ultra-violet et à filament de tungstène ou à iode dans le visible), n'apparaît possible en absorption atomique, qu'associée à celle d'un monochromateur de très grande résolution, donc très coûteux. Dans ces conditions mêmes, les résultats obtenus ne semblent pas plus favorables que ceux qu'autorise l'emploi des sources émettant spécifiquement les radiations de résonance.

2. Emploi d'une cathode creuse

Comme un atome ne peut absorber que les radiations, qu'il est capable d'émettre, rien n'est plus facile si l'on utilise le spectre d'émission de l'élément lui-même à doser. Mais on ne peut pas utiliser n'importe quel type de source, car nous avons vu que, pour obtenir la meilleure sensibilité possible, la longueur de la raie émise par la source doit être faible devant celle de la raie d'absorption. Ceci est réalisé dans les tubes à décharge à cathode creuse, mis au point pour la première fois par Schüler.

Une "cathode creuse" contient une anode de forme quelconque (en général un fil) et une cathode en forme de cylindre creux dans lequel on a mis l'élément dont on veut obtenir le spectre d'émission (fig.12). Le tube préalablement évacué est rempli d'un gaz inerte (hélium, néon ou argon) appelé gaz porteur, sous une pression de l'ordre du millimètre de mercure. Face à la cathode, le tube contient une fenêtre transparente au rayonnement désiré.



Lampe à cathode creuse nue

a : Anode

c : Cathode creuse

f : Fenêtre en quartz ou en verre plané

Fig. 12

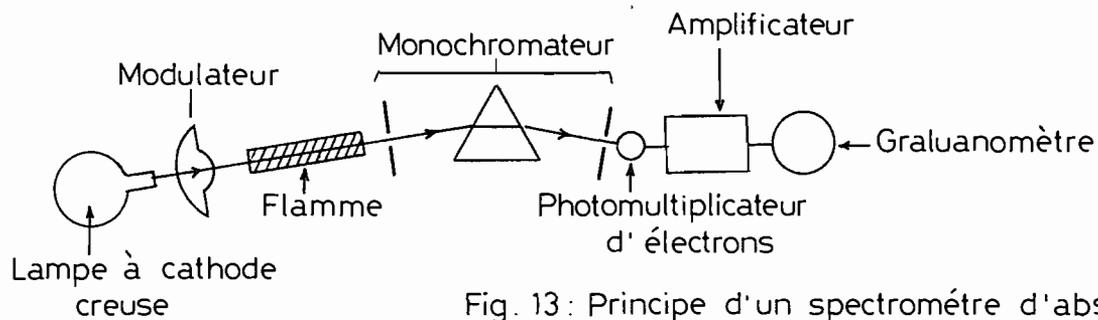


Fig. 13: Principe d'un spectromètre d'absorption atomique

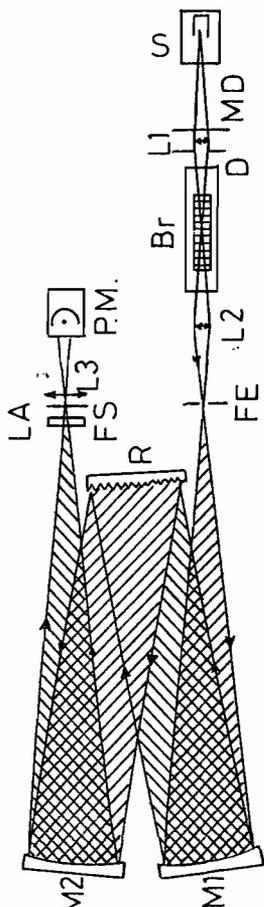


Fig. 14: Schéma optique au spectromètre d'absorption atomique monofaisceau (JOBIN et YVON)

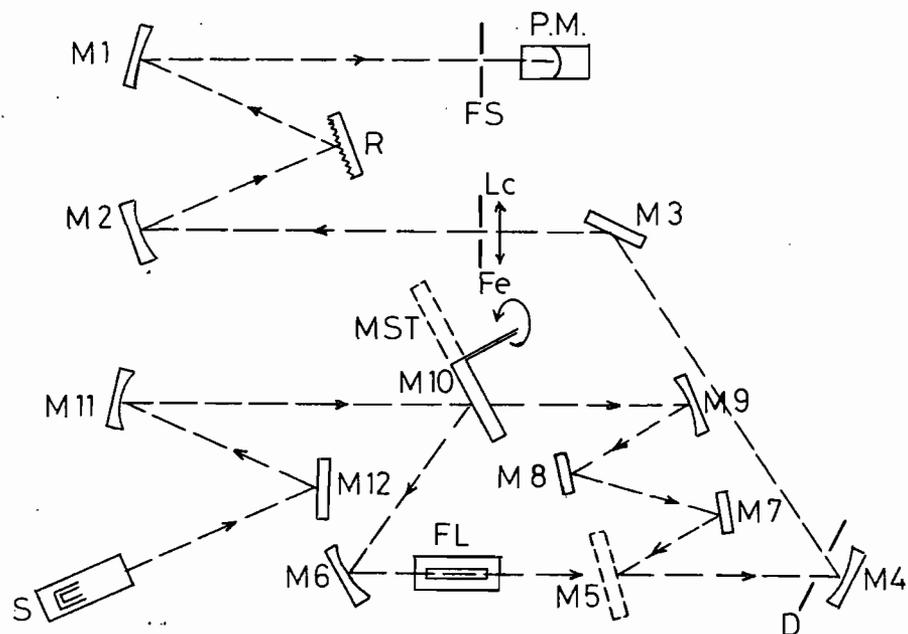


Fig. 15: Schéma optique de spectromètre d'absorption atomique double faisceau "Perkin-Elmer" 303

Les lampes à cathode creuse se caractérisent, au point de vue électrique, par trois constantes : tension d'amerçage, tension de fractionnement, intensité maximale admissible.

C. - SPECTROMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Le principe de l'appareil est donné par la figure 13. Nous allons décrire deux types de spectromètre:

1°- Spectromètre d'absorption atomique monofaisceau

La figure 14 montre, une disposition convenablement représentative du type dit monofaisceau. Le générateur de radiation S est une lampe à cathode creuse émettant les radiations de l'élément à doser. Le faisceau émis est modulé par le modulateur Md qui n'existe pas quand le générateur de radiations S est alimenté en courant alternatif ou pulsé. Le faisceau de radiations S est alimenté en courant alternatif ou pulsé. Le faisceau de radiation est rendu convergent dans la flamme, portée par le brûleur Br, au moyen de la lentille L₁, diaphragmée par D. Le faisceau de radiations, modifié par la traversée de la flamme et divergeant à nouveau, converge grâce à la lentille L₂ sur la fente d'entrée Fe du sélecteur de radiation.

Cet appareil, souvent appelé aussi monochromateur est pourvu d'un réseau R et deux miroirs M₁ et M₂, grâce auxquels l'image de la fente d'entrée, Fe est projetée sur la fente de sortie F_s. La lame absorbante La sert à éliminer les radiations autres que la radiation d'analyse. Le faisceau divergent à la sortie de la fente F_s est collecté par la lentille L₃ et aboutit enfin sur la surface photosensible du photomultiplicateur P.M.

Le signal électrique issu de celui-ci est introduit dans un circuit à atténuation réglable, accordé en fréquence et en phase avec la modulation du faisceau de radiations émis par le générateur de radiations S.

2°- Spectromètre d'absorption atomique à double faisceau

Le nombre de faisceaux ne peut être que un ou deux. La figure 15, représente la disposition d'un spectromètre à double faisceau. On y retrouve le générateur de radiations S; le faisceau de radiations qu'il émet, après réflexions sur les miroirs M 12 et M 11, est modulé par le modulateur MST qui est un obturateur tournant à miroir (M 10), lequel donne naissance à deux faisceaux : l'un, "transmis", parvient directement sur le miroir demi-argenté M 5 après trois réflexions (M9, M8, M7), l'autre réfléchi" parvient après une autre réflexion (M 6) et après la traversée de la

flamme FL sur le même miroir semi-argenté M_5 . Après celui-ci, le faisceau de référence n'ayant pas traversé la flamme, et le faisceau de mesure l'ayant traversée poursuivent le même parcours: diaphragme D, miroirs M_4 et M_3 , lentille correctrice LC, sélecteur de radiation à réseau R et fentes d'entrée Fe, de sortie Fs. Les deux faisceaux ne transportant plus que la radiation d'analyse, parviennent alternativement au photomultiplicateur P M. --- Le signal électrique de celui-ci est nul quand la flamme n'absorbe pas la radiation d'analyse, autrement, sa mesure conduit à la mesure de l'absorption par la flamme.

"Le double faisceau compense les variations d'intensité du générateur de radiations; il permet le travail immédiat sans préchauffage de la lampe à cathode creuse; il économise la vie des lampes. Le simple faisceau permet le travail quand l'énergie disponible est faible, et ceci à un niveau de bruit de fond réduit et avec une fente étroite!"

Le nombre de canaux ^{qui} se trouve dans les appareils commercialisés n'est peut-être que un ou deux. Le nombre de canaux est tout simplement égal au nombre de générateurs de radiations appelés à fonctionner ensemble pour accomplir une unique analyse, celle-ci pouvant selon les cas donner une ou plusieurs valeurs de mesure.

3°- LA SECURITE des manipulants et des appareils

Pour le propane, le butane et l'air, les précautions usuelles de toutes les alimentations en gaz par l'intermédiaire de tubes souples suffisent : tubes prévus pour résister à la pression mise en jeu et renouvelés à la moindre détérioration; colliers de serrage à tous les raccordements, en excluant formellement le fil de fer; lubrification des raccordements de tubes en caoutchouc à l'eau exclusivement car l'huile dissout le caoutchouc et le glycérine lubrifie trop.

Pour l'oxygène et le protoxyde d'azote, on emploie que du matériel (tubes souples, manomètres, détendeurs, débitmètres) vendu spécialement pour l'oxygène ou le protoxyde d'azote et n'ayant jamais servi pour un autre gaz; on sera ainsi sûr qu'aucun dépôt d'huile ne s'y est produit; on ne met sur les raccordements ni filasse, ni graisse, ni huile, ni mastic, ni joint en fibre ou en cuir; ces précautions sont motivées par l'inflammation spontanée fréquente de nombreuses matières organiques dans l'oxygène pur sous pression.

Pour l'hydrogène, l'étanchéité de la canalisation doit être particulièrement rigoureuse et vérifiée systématiquement; la bouteille doit être placée dans une armoire étanche vis-à-vis du laboratoire d'analyses

et communiquant avec dehors par une lucarne d'aération car son robinet n'est jamais étanché. La même disposition doit être prise pour la bouteille de propane.

Quand le spectromètre d'absorption atomique n'est pas pourvu de dispositifs spéciaux d'allumage et d'extinction de la flamme, quelques règles doivent être absorbées. Pour allumer la flamme, on alimente le brûleur en comburant sous la pression ou le débit prescrit, puis en combustible de même, enfin on présente l'allumeur. Pour éteindre, on coupe d'abord le combustible: la flamme est soufflée instantanément; on coupe ensuite le comburant. Il n'y a d'exception à ces règles que pour la flamme $N_2O-C_2H_2$: on allume d'abord la flamme normalement à l'air et à l'acétylène; on fait arriver le N_2O ; on enrichit la flamme en acétylène; on ferme progressivement l'air en amenant progressivement les pressions ou débits en N_2O et, C_2H_2 aux valeurs prescrites; pour éteindre, on ouvre l'air; on enrichit la flamme en acétylène; on ferme l'acétylène, on ferme l'air.

Au cas où, malgré ces précautions, un commencement d'incendie viendrait se produire sur le spectromètre d'absorption atomique, on ferme d'abord la bouteille de combustible; on ferme ensuite l'arrivée de comburant, on intervient enfin sur le feu avec un extincteur à neige carbonique. Il est indispensable de mettre en place à l'avance les robinets ou clés de fermeture nécessaires très accessibles, ainsi que l'extincteur déverrouillé car une intervention extrêmement rapide limite beaucoup les dégâts.

4°- Alimentation automatique

Première étape de l'automatisation des appareils, le passeur d'échantillon ont actuellement un accessoire très répandu.

Il comporte :

- un plateau généralement circulaire portant une ou deux rangées d'échantillons disposés, dans des récipients spéciaux. La capacité des plateaux est très variable.

- un bras de prélèvement équipé d'un tube relié directement ou indirectement à l'appareil de mesure. Entre chaque échantillon, un rinçage à l'eau distillée est généralement prévu.

Le cycle de travail de l'appareil est programmé par une minuterie : mise en position du bras, descente du tube de prélèvement, durée de prélèvement variable, remontée du tube, mise en position et descente du tube de prélèvement dans un récipient fixe de rinçage, avance d'un pas du plateau.

D.- D Y N A M I Q U E D E S R E A C T I O N S D A N S
L E S F L A M M E S

Avant d'étudier les équilibres auxquels les éléments participent dans les flammes, examinons les processus physico-chimiques dont elles sont le siège.

1. Production d'atomes libres dans les flammes

Comme l'absorbance ($\text{Log } \frac{D_0}{D}$) est proportionnelle à N , nombre d'atomes libres par unité de volume, il reste à relier N à la concentration C de l'élément dosé :

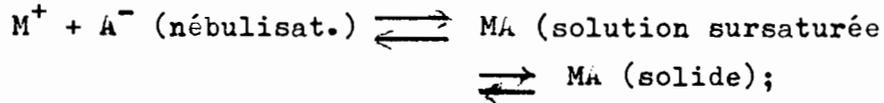
$$N = f(C)$$

1). Milieu simple

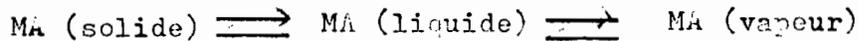
Lorsque la solution d'un sel d'un élément est nébulisée dans une flamme, le processus physico-chimique peut être décomposé comme suit, en une succession de réactions où M^+ est un Cation et A^- un anion :

- Nébulisation de la solution : formation d'un aérosol

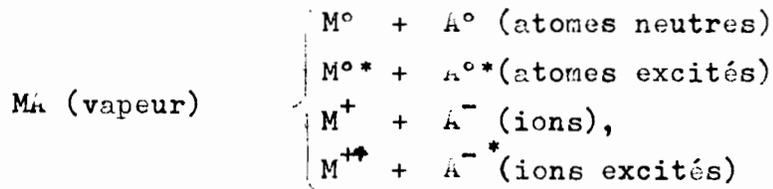
- Evaporation du solvant dans la flamme :



- Fusion et vaporisation (ou sublimation):

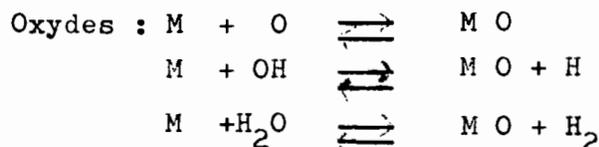


- Dissociation, excitation, ionisation :



- Réactions secondaires dans la flamme entre atomes, radicaux et molécules : les produits de dissociations peuvent réagir avec comburant et combustibles ou leurs produits de combustion.

Exemples : $^{\circ}$. Formation de composés gazeux :



Hydroxydes:



...

2°- Formation de composés solides: oxydes et carbonates notamment.

A partir de la solution d'un sel, les atomes libres peuvent être obtenus par trois voies, selon les éléments considérés :

a). Les sels sont fondus, puis volatilisés et leurs molécules gazeuses dissociées en atomes : c'est le cas des éléments alcalins. Le chlorure de sodium est fondu (801°C) puis vaporisé (1413°C). Les molécules gazeuses du sel seront alors totalement dissociées en atomes.

b). Les sels sont décomposés en oxydes. Il s'agit de la formation d'oxydes avant la dissociation et non de la recombinaison des atomes libres avec l'oxygène. Ces oxydes doivent à leur tour être décomposés. Par exemple, décomposition de Al_2O_3 en AlO et Al . En fait, ce sont alors les microcristaux d'oxydes qu'il faut fondre, puis vaporiser ce qui paraît difficile, même en flamme protoxyde d'azote-acétylène pour Al_2O_3 (2980°C). Mais dans les flammes chaudes, Al_2O_3 peut se sublimer complètement avant de fondre.

De plus, des réductions, notamment par le carbone atomique peuvent se produire :



c). Les molécules des sels introduits dans la flamme sont partiellement volatilisées avant d'être décomposées en oxydes. Les atomes qui entrent dans la composition des molécules d'oxydes sont perdus pour l'absorption ou l'émission si la flamme ne peut pas vaporiser et dissocier ces molécules.

ii). Milieu complexe

On sait que les interactions les plus gênantes dans les flammes sont dues à la formation de molécules d'halogénures (AlF_3), de sels d'acides oxygénés $\{CaSO_4, Ca_3(PO_4)_2\}$ ou d'oxydes complexes ($MgAl_2O_4, CaTiO_3$). Ces molécules se forment en phase condensée, liquide, ou solide :

- par dessiccation de la solution du mélange des sels,
- par réaction entre solides,
- par fusion partielle.

Les oxydes complexes ont des points de fusion élevés. Ces composés sont donc difficiles à vaporiser, puis à dissocier. Ainsi aux atomes engagés dans les molécules d'oxydes simples, en milieu simple, vont s'ajouter des atomes engagés dans les molécules d'oxydes complexes accroissant encore le déficit d'atomes libres. C'est pourquoi on observe fréquemment une diminution de l'absorption. Au contraire, une augmentation de l'absorption peut être enregistrée si la nouvelle combinaison de l'élément est plus facilement atomisable que le sel de référence.

En conclusion, les atomes libres sont produits soit directement par dissociation du sel, soit par l'intermédiaire des autres composés qu'il forme dans les flammes. La température d'ébullition des éléments n'a pas grande signification. Ce sont les points d'ébullition des composés dans lesquels ils sont engagés qui interviennent. Par exemple, l'argent (1950°C) se montre plus sensible que le cadmium (767°C) et la molybdène, réfractaire (3700°C) mais dont l'oxyde MoO est volatil (1155°C).

2. EQUILIBRES auxquels les éléments participent dans les flammes.

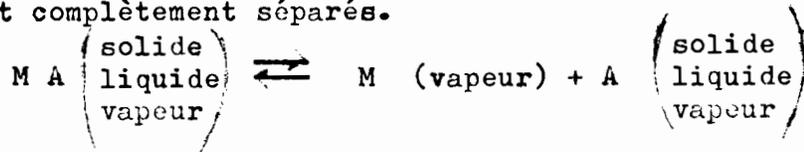
On distingue trois équilibres principaux :

- dissociation - combinaison
- recombinaison- dissociation
- ionisation - désionisation.

a)- Les équilibres en milieu simple

Interaction éléments-flammes

1°- L'équilibre dissociation recombinaison , en milieu simple, pour un composé donné ne dépend que des conditions de flamme et notamment de la température. Si l'énergie communiquée est suffisante les atomes des molécules sont complètement séparés.



2°- L'équilibre de recombinaison-dissociation est plus particulièrement influencé par la composition de la flamme (oxydante, stoechiométrique, réductrice). C'est en fait, essentiellement un équilibre d'oxydo-réduction. En effet, les atomes qui ne sont pas libres se trouvent sous forme d'oxydes.

3°- L'équilibre d'ionisation-désionisation, pour un élément donné, dépend de la température. L'atome présent dans la flamme peut être ionisé si son potentiel d'ionisation est bas ou si la température de la flamme est élevée.

...

b)- Les équilibres en milieu complexe

Effets interéléments

Tous les équilibres peuvent être perturbés par les autres éléments présents dans le milieu et entraînés des variations du nombre d'atomes libres par rapport au milieu simple.

1°. L'équilibre de dissociation est perturbé :

a)- par la présence dans la flamme d'un excès de l'un des produits de dissociation

b)- par formation de composés difficiles à dissocier.

2°. L'équilibre d'ionisation-désionisation est aussi perturbé par les acides en excès et par la pression électronique.

E - I N T E R F E R E N C E S o u I N T E R A C T I O N S

1°. INTRODUCTION

Parmi les difficultés rencontrées en spectrométrie d'absorption atomique les plus sérieuses proviennent notamment des perturbations causées par les corps qui accompagnent un élément dans l'échantillon à analyser.

On nomme interaction l'influence d'un ou plusieurs éléments du milieu analysé sur l'élément à doser. Cette action peut provoquer une erreur régulière (ou irrégulière) lors de la détermination d'un élément.

D'une façon générale on entend par "effet de matrice" l'ensemble (plus exactement la résultante) des effets d'un milieu complexe sur l'élément dosé.

2°. Classification générale des perturbations

a). Des perturbations spectrales: ce sont toutes les superpositions (des raies ou de bandes d'absorption ou émission)

b). Des perturbations physiques: ce sont des modifications des propriétés physiques des solutions produisant en particulier une variation de la quantité de solution nébulisée dans la flamme. Elles ne sont pas spécifiques.

c). Des perturbations chimiques: elles sont spécifiques. Elles sont provoquées par des réactions chimiques dans les flammes. A ce groupe on peut rattacher des perturbations causées par les phénomènes physico-chimiques.

...

3°. Correction des interactions

a)- par utilisation d'une flamme plus chaude.

Par exemple pour doser le calcium et le magnésium qui subissent l'interférence des silicates et surtout des aluminates, on utilise le protoxyde d'azote acétylène au lieu d'air-acétylène.

b)- par utilisation d'un tampon d'interaction : le lanthane ou le strontium: dosage de Mg, Ca, K, Na.

c)- par combinaison de deux techniques citées: cas de magnésium et calcium subissant l'interférence des silicates et des aluminates.

d)- par un étalonnage complexe par exemple solution contenant chaque élément à des teneurs différentes selon leur présence relative dans la plupart des silicates naturels.

e)- par méthode des rajouts dosés qui est à la fois un moyen de correction et de contrôle.

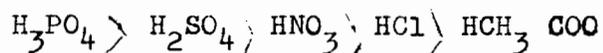
f)- par dosage des matériaux de référence:

Ce sont des roches ou des minéraux ou des feuilles de plantes dont la composition a été déterminée grâce à une étude coopérative faite par un groupe de laboratoires utilisant des techniques analytiques très variées.

4°. Applications

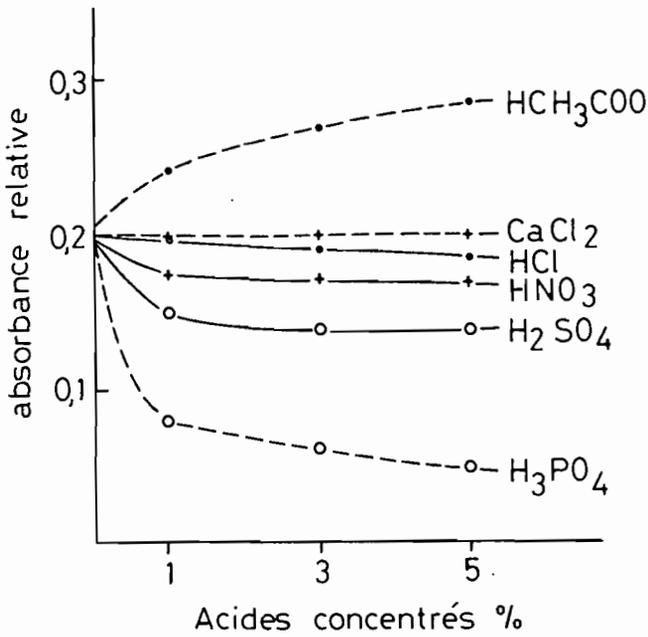
Les interactions se traduisent par une différence entre les absorptions d'un élément en milieu simple et en présence d'un corps gênant. L'élément dosé se présente sous forme de chlorure, sel de référence servant à l'étalonnage.

Par interaction chimique en phase condensée la diminution de l'absorption du calcium se produit dans l'ordre suivant :

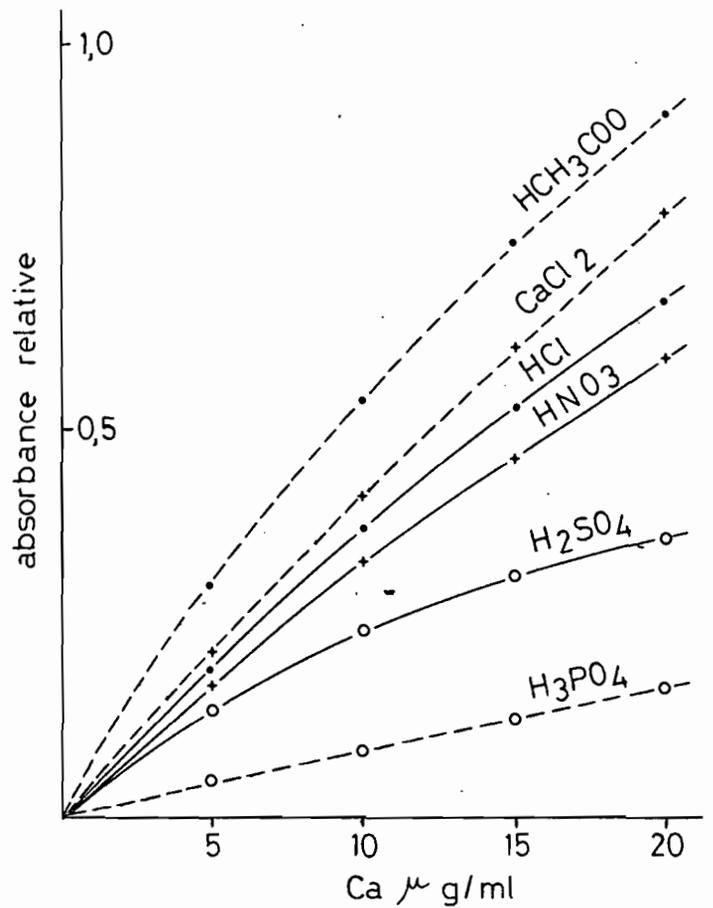


Il faut remarquer cependant que tout composé organique peut perturber les conditions de combustion de flamme donc de l'atomisation de l'échantillon. Pratiquement dans toute minéralisation, il est souhaitable d'avoir un milieu final chlorhydrique. (Planche 33).

...



Interactions des acides sur le calcium 5 µg/ml. (CaCl₂ - 422,6nm) en flamme air - acétylène



Variation de l'étalonnage du calcium avec la nature de l'acide (acides concentrés 5%)

F - APPLICATION A L'ANALYSE DES ROCHES
ET SOLS

On peut entendre par roches et sols les couches externes du globe terrestre à l'exclusion des eaux, les sols constituent une partie importante de la couche superficielle, tandis que les couches sous-jacentes comprennent les roches éruptives, des roches sédimentaires, des sédiments marins de profondeur.

Du point de vue chimique, il est coutume de distinguer :

- a)- Les éléments majeurs : SiO_2 , Al_2O_3 - Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O (Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na et K).
- b)- les éléments traces : Mn, Ba, Zn, Sr, Cr, Rb, V, Ni, Zn, Li, Ga, Pb, B, Cu, Y, Ca, As, Co, Sn, Be, Mo, Se, Ag.

De plus, une fraction déterminée de certains éléments du sol joue un rôle dans la nutrition des plantes, ce sont :

- a)- les éléments échangeables : Na, K, Ca et Mg, extractibles à l'acétate d'ammonium.
- b)- les éléments assimilables : (ou oligo-éléments) : Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo, Co, P extractibles par des réactifs appropriés soit par élément ou par groupe d'éléments.

La spectrométrie d'absorption atomique permet de résoudre un bon nombre de problèmes de l'analyse chimique de façon pratique mais limitée. Aussi pouvons-nous retenir la liste suivante :

1°)- Eléments couramment dosés dans de bonnes conditions:

- a)- majeurs : Al, Fe, Ca, Mg, Na, K,
- b)- traces : Li, Sr, Mn, Cu, Zn, V, Cr, Ni.

2°)- Eléments pouvant être dosés dans certains cas seulement.

- a)- majeurs : Silicium (erreur 5 %) , titane
(s'il est supérieur à 1 % dans le milieu)
- b)- traces : au-dessus des concentrations suivantes en p.p. m: Rb 100, Co 100, Ba 500, Pb 50.

A. M I S E E N S O L U T I O N

1 - Fusion à l'hydroxyde de sodium et solubilisation sulfurique

L'échantillon est fondu à la soude en creuset d'argent puis solubilisé en milieu sulfurique.

Réactifs: Hydroxyde de sodium "pour analyses"

Acide sulfurique 2,5 N " pour analyses"

Mode opératoire :

On pèse dans un creuset d'argent de 30 à 40 ml (100mg de roche ou sol). On ajoute 1,5 g d'hydroxyde de sodium (environ 15 pastilles)

On place le creuset pendant 15 mn sur un réchaud électrique dont la résistance est chauffée au rouge.

Ensuite on chauffe progressivement le creuset sur brûleur à gaz en agitant pendant 1 minute.

Après fusion et refroidissement on immerge le creuset dans un bécher contenant 100 ml d'eau distillée et 20 ml H_2SO_4 2,5 N; On chauffe le bacher jusqu'à dissolution complète du résidu et on élimine le creuset.

On transvase la solution dans une fiole jaugée de 200 ml et on ajuste au volume.

Le milieu final est H_2SO_4 \neq 0,1 N

2. FUSION AU METABORATE DE STRONTIUM

L'échantillon est fondu au métaborate de strontium en creuset de graphite dans un four à induction, puis solubilisé en milieu nitrique.

Réactifs:

$Sr (BO_2)_2$ ou $Sr CO_3 + B_2O_3$

HNO_3 2 % " pour analyses"

Mode opératoire

On pèse 50 à 100 mg d'échantillon dans un creuset de graphite.

On ajoute 1 g de métaborate de Strontium $Sr (BO_2)_2$ ou mélange carbonate de strontium $Sr CO_3$ 0,852g et Oxyde de bore B_2O_3 0,402 g;

On le mélange intimement avec l'échantillon.

On le passe au four à induction.

Après fusion, on coule la perle obtenue dans 100 ml HNO_3 à 2 %

On transvase dans une fiole jaugée de 200 ml après dissolution et on ajuste à volume avec de l'eau distillée.

Le milieu final contient 1 % HNO_3 .

3. ATTAQUE FLUORHYDRIQUE - PERCHLORIQUE avec volatilisation du Silicium

C'est la méthode classique de solubilisation des roches ; l'élimination de la Silice, réduit de ce fait les interactions dues à cet élément (sur Ca, Mg..).

Réactifs et Matériel

Acide chlorhydrique d = 1,18 à 37 % HCl "pour analyses"
Acide perchlorique d = 1,61 à 65 % HClO₄ "pour analyses"
Acide fluorhydrique d = 1,13 à 40 % HF "pour analyses"
Capsules en téflon Ø 70 mm (ou en platine Ø 50 mm)

Mode opératoire

Dans une capsule en téflon (ou en platine) on introduit 0,5 à 1g d'échantillon.
On humecte avec un peu d'eau distillée (10 gouttes).
On ajoute 10 ml HF et 5 ml HClO₄.
On couvre et on laisse en contact au moins 24 heures.
On chauffe doucement (40° - 50° C) jusqu'à apparition des vapeurs blanches puis on augmente légèrement la température.
On va à sec (fin de fumées blanches).
On reprend par 10 ml HF et 5 ml HClO₄
et on opère comme précédemment.
On ajoute 10 ml HCl au 1/2 et on chauffe doucement jusqu'à sec.
On reprend par 10 ml HCl au 1/2 + 10ml d'eau distillée chaude et on chauffe légèrement.
On transvase quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml et on rince la capsule avec de l'eau bouillante.
Après refroidissement ^{on}, ajuste avec de l'eau distillée.
Le milieu final contient HCl 5 %.

4. ATTAQUE ACIDE CHLORHYDRIQUE - FLUORHYDRIQUE avec solubilisation de la silice

Il est possible dans de nombreux cas de décomposer complètement les roches classiques ainsi que les sols par attaque aux acides chlorhydrique et fluorhydrique, en solubilisant dans les éléments y compris le silicium.

Il convient de ne pas dépasser 112°C, température d'ébullition du mélange azéotropique fluorure d'hydrogène-eau (36,8 % HF), bien souvent l'attaque se fait à température ordinaire.

Réactifs et matériel

Acide fluorhydrique $d = 1,13$ Solution à 40 % HF "pour analyses"

Acide chlorhydrique $d = 1,18$ Solution à 37 % HCl "pour analyses"

Acide borique cristallisé " pour analyses "

Béchers et capsules en téflon , ou capsules en platine \varnothing 40 - 50mm).

Mode opératoire

On introduit 500 mg d'échantillon dans une capsule en téflon (ou en platine) de 50 mm de diamètre (ou dans un bécher en téflon de 150 ml) avec 10 ml HCl et 1 ml HF.

On laisse en contact pendant 16 heures, en agitant de temps en temps.

On chauffe la capsule à la plaque chauffante douce, en général l'échantillon est décomposé et solubilisé au bout de 15 à 20 mn.

Si l'attaque est insuffisante, on ajoute 5ml HCl et 1ml HF et on chauffe doucement **sur** plaque chauffante.

Lorsque la solution est claire, on ajoute 2g d'acide borique pour empêcher la réprécipitation des fluorures de calcium et magnésium.

On étend la solution avec de l'eau distillée et on jauge à 200 ml.

Cette solution permet le dosage des éléments Si, Al, Ca, Mg, Na, K.

5. ATTAQUE TRIACIDE

Les constituants minéraux des sols sont décomposés par attaque sulfonitrique puis chlorhydrique, la Silice est insolubilisée et le résidu repris à l'acide chlorhydrique.

Cette méthode est essentiellement applicable à l'analyse des sols, argiles et sédiments à l'exclusion des roches, elle est inefficace pour décomposer certains minéraux lourds.

Le résidu sur filtre comprend le quartz et la silice des silicates; cette dernière peut être solubilisée par lessivage du résidu sur filtre par quelques fractions de 5 ml OHNa à 2 % à 80°, en recueillant le filtrat en fiole jaugée de 100 ml.

Le résidu sur filtre lavé à l'eau, séché, calciné et pesé donne le quartz, tandis que la silice des silicates est dosée dans le filtrat.

B. DOSAGES PAR SPECTROMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE

En fonction du mode d'attaque et de mise en solution de l'échantillon la solution finale peut renfermer des sels minéraux et des acides. Il convient de respecter ce milieu dans les solutions d'étalonnage préparées synthétiquement, ceci pour éliminer certaines interactions dues à l'effet de matrice. Il en est de même dans le cas des dilutions lors des dosages.

Les dosages des éléments traces dans les roches et les sols, ou plus précisément des éléments en faible concentration dans le milieu analysé peuvent exiger un étalonnage en milieu complexe, c'est-à-dire contenant des éléments majeurs aux concentrations sensiblement égales à celles du milieu. On est ainsi amené à préparer des solutions de base des éléments majeurs suivants : Fe, Al, Fe, Ca, Mg ... solutions devant également servir à la préparation des solutions d'étalonnage de chacun de ces éléments.

Par ailleurs, ainsi qu'il a été signalé, certaines interactions perturbant le dosage d'éléments en faibles teneurs peuvent être corrigées en tamponnant la solution soumise à l'analyse, avec le sel d'un métal susceptible de complexer les éléments gênants; les sels de lanthane de strontium sont les plus utilisés dans l'analyse des roches et des sols. A Bondy, on utilise le chlorure de lanthane, préparé à partir d'oxyde (La_2O_3) solubilisé dans l'acide chlorhydrique. Pour obtenir une solution de Lanthane à 20 % , on pèse 234 g de La_2O_3 , on ajoute 20 à 30 ml d'eau en agitant, puis progressivement de l'acide chlorhydrique concentré (380 ml). Après refroidissement on jauge à 1 litre en complétant avec de l'eau distillée. Une fraction aliquote convenable de cette solution est utilisée lors de la préparation des solutions pour avoir uniformément 0,1 à 1 % de lanthane dans les solutions soumises à la spectrométrie d'absorption atomique.

...

Voici le tableau récapitulatif de dosage des éléments majeurs dans les roches et les sols :

Eléments	Limite de Détection	Radiation Bande passante	Interaction	Source d'atomisation	Gamme
Silicium	2-3 µg/ml	251,6 nm 0,2 nm	Interaction pratiquement négligeable	N ₂ O - C ₂ H ₂ milieu réducteur	25 à 500 µg/ml
Aluminium	2-5 µg/ml	309,3 nm 0,2 nm	Interaction Fer, Cl ⁻ , F ⁻ B	N ₂ O - C ₂ H ₂ flamme réductrice	10 - 400 µg/ml + 200 µg/ml Fe
Fer	0,1 µg/ml	248,3 nm 0,2 nm	Interaction Silicium	Air-acétylène flamme facilement oxydante	0-50 µg/ml
Titane	2 µg/ml	365,3 nm 0,2 nm	Interaction Fer	NO ₂ - C ₂ H ₂ flamme réductrice	0-200 µg/ml + 200 µgFe/ml
Calcium	0,01 µg/ml	422,7 nm 2nm	Interactions éliminées par addition de Lanthane à 1%	Air-acétylène flamme réductrice	0-20 µg/ml + (1 % La)
Magnésium	0,005 µg/ml	285,2 nm 2 nm	Interactions éliminées par addition de Lanthane à 0,5 %	Air-acétylène flamme stœchiométrique	0-5 µg/ml + 0,5 % La
Sodium	0,01 µg/ml	589,6 nm 0,4 nm	Interactions supprimées par addition de Lanthane	Air-acétylène flamme oxydante	0-10 µg/ml + 0,5 % La
Potassium	0,01 µg/ml	766,5 nm 4 nm	Interactions supprimées par addition de Lanthane	Air-acétylène flamme oxydante	0-10 µg/ml + 0,5 % La

4. APPLICATION POUR LA DETERMINATION
DES ELEMENTS MINERAUX DANS LES
VEGETAUX

1. TECHNIQUE de minéralisation et mise en solution de l'échantillon

Le mode de minéralisation est utilisable pour les dosages de P, K, Na, Ca, Mg et des Oligo-éléments : Fe, Mn Cu . Il est indispensable de le suivre scrupuleusement pour obtenir des résultats comparables.

A. Réactif.

- Acide chlorhydrique concentré $d = 1,19$
- Acide fluorhydrique
- Eau déminéralisée.

B. Mode opératoire :

- Homogénéiser la poudre végétale finement broyée et la sécher 16 heures à 70 -80°C, refroidir 30 mn au dessiccateur.
- Peser 2g d'échantillon en capsule de platine;
- Disposer la capsule au four froid, élever la température à 450°C en deux heures et la maintenir deux heures, refroidir.

Remarque : Les cendres obtenues sont généralement claires.

- Humecter les cendres par 2 ou 3 ml d'eau et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré, lentement ajouté;
- Chauffer par plaque chauffante jusqu'à apparition des premières vapeurs, ajouter quelques ml d'eau;
- Filtrer sur filtre sans cendre, dans une fiole jaugée de 100 ml, rincer 3 à 4 fois à l'eau tiède;
- Incinérer le papier filtre et son contenu pendant une demi-heure à 550° au maximum;
- Reprendre par 1 ml de HCl concentré. Laver à l'eau tiède. Filtrer. Amener à 100 ml, compléter au trait de jauge après refroidissement. Cette solution se prête aux dosages:
 - a). par spectrométrie d'absorption atomique des éléments Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn.
 - b). par émission de flamme des éléments K et Na.
 - c). Par colorimétrie du phosphore (auto-analyseur "Technicon")

2. METHODES DE DOSAGES

2 - 1. CALCIUM

A. Domaine de dosages : 0,01 - 5 % de calcium dans l'échantillon séché.

B. Réactifs:

- Acide chlorhydrique concentré

p.a. d = 1,19

- Solution-mère de calcium; elle est préparée à partir de CaCO_3 et titre 1000 $\mu\text{g Ca/ml}$; Dissoudre 2,497 g CaCO_3 p.a. avec 50 ml H_2O et 25 ml HCl (concentré), ajouter de l'eau déminéralisée pour ajuster à 1000 ml.

- Solution de calcium à 100 $\mu\text{g/ml}$: Diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution Ca 1000 $\mu\text{g/ml}$;

- Solution-mère de lanthane : elle est préparée à partir de La_2O_3 pour titrer 15 % La; dissoudre 175,5 g, de La_2O_3 dans 185 ml HCl (concentré) et de l'eau déminéralisée, jauger à 1000 ml.

- Solution de lanthane à 3 %: diluer 200 ml de solution de La 15 % à 1000 ml à l'eau déminéralisée.

C- Etalonnage : A partir des solutions précédentes, préparer la gamme selon les indications du tableau ci-dessous :

Ca $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5,0	7,5	10,0
1ml Ca 100 $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5,0	7,5	10,0
1ml HCl concentré	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
1ml La 3 %	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Eau déminéralisée pour faire 100 ml.					

D. Remarques :

Dans cette gamme, Ca varie de 0 à 10 $\mu\text{g/ml}$: La est dans chaque solution à 3000 $\mu\text{g/ml}$ (0,3 %) et HCl. 2 %.

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonnage différent.

L'étalon "0" ne doit pas être considéré comme un "essai à blanc".

E. Préparation des solutions d'analyses

Les échantillons d'analyse sont dilués pour avoir Ca entre 2 et 10 µg/ml, HCl 2 % et La 0,3 %.

F. Conditions spectrales

- Lampe à cathode creuse de calcium
- Longueur d'onde : 422,67 um
- Flamme acétylène-air oxydante

Les autres conditions dépendent de l'appareillage.

Exécuter la mesure spectrométrique en quatre répétitions.

G. Faire un essai à blanc.

2- 2. M A G N E S I U M

A. Domaine de dosages : 0,005 - 2 % de magnésium.

B. Réactif :

- Acide chlorhydrique p.a. d = 1,19
- Solution-mère de magnésium

Mg = 1000 µg/ml - Dissoudre 1g de magnésium en ruban dans 10 ml HCl concentré et 50 ml d'eau, ajouter de l'eau déminéralisée et jauge à 1000 ml.

- Solution magnésium à 100 µg/ml : diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution à 1000 µg/ml.

On peut partir de sulfate de magnésium: dissoudre 0,495 g de Mg SO₄ dans 1000 ml d'eau (Mg = 100 µg/ml).

C. ETALONNAGE : Préparer une gamme de solution selon les indications du tableau ci-dessous :

!	!	!	!	!	!	!	!	!	!							
!	Mg µg/ml	!	0	!	0,5	!	1,0	!	1,5	!	2,0	!	2,5	!	3,0	!
!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
!	ml Mg 100µg/ml	!	0	!	0,5	!	1,0	!	1,5	!	2,0	!	2,5	!	3,0	!
!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
!	ml HCl concentré	!	2,0	!	2,0	!	2,0	!	2,0	!	2,0	!	2,0	!	2,0	!
!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!

...

D. Remarques :

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonnage différent (0 - 1 µg/ml).

L'étalon " 0 " ne doit pas être considéré comme un "essais à blanc".

E. Préparation des solutions d'analyse:

Les échantillons sont dilués pour avoir Mg entre 0,5 et 3µg dans HCl 2 %.

F. Conditions spectrales

- Lampe à cathode creuse de magnésium,
- Longueur d'onde : 285,2 nm
- Flamme air-acétylène oxydante

Exécuter la mesure spectrométrique en quatre répétitions.

G. Faire un essai à blanc

2 3. FER

A. Domaine de dosages : 50 - 1000 ppm de fer dans l'échantillon séché.

B. Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré p. a. d = 1,19
- Solution-mère de Fer (Fe = 1000 µg/ml)
Attaquer 1g de fer en fil avec 23 ml d'acide chlorhydrique, ajouter 16 ml d'eau oxygénée à 110 vol. p. a,
Compléter à 1000 avec de l'eau déminéralisée
- Solution fer à 100 µg/ml : diluer 10 fois dans l'eau déminéralisée la solution de fer à 1000 µg/ml.

C. Etalonnage : Préparer une gamme de solution selon les indications du tableau ci-après :

Fe µg/ml	0	2,5	5,0	7,5	10,0	20,0
ml Fe 100 µg/ml	0	2,5	5,0	7,5	10,0	20,0
ml HCl concentré	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Eau déminéralisée pour faire 100 ml.						

D. Remarques :

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étallonnage différent (0-50 µg/ml).

L'étalon " 0 " ne doit pas être considéré comme un " essai à blanc ".

E. Préparation des solutions d'analyses :

Les solutions d'échantillons préparées à raison de 2 g/100ml sont en général spectrophotométrées directement sans dilution; si nécessaire, elles seront diluées avec de l'acide chlorhydrique à 2% pour avoir Fe entre 0 et 20 µg/ml

F. Conditions spectrales.

- Lampe à cathode creuse de Fer;
- Longueur d'onde : 248,3 nm;
- Flamme air-acétylène oxydante

Executer la mesure spectrométrique en quatre répétitions.

G. Essai à blanc (indispensable pour le contrôle des réactifs)

L'essai à blanc doit comprendre toutes les opérations, y compris celles de minéralisation et de mise en solution.

2 - 4. M A N G A N E S E

A. Domaine de dosages : 50 - 1000 ppm de manganèse dans l'échantillon séché.

B. Réactifs :

- Acide chlorhydrique concentré

p.a. d = 1,19

- Solution-mère de manganèse : (Mn = 1000 µg/ml) attaquer 1g de manganèse en poudre p.a. avec 23 ml d'acide chlorhydrique, compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

- Solution manganèse à 100 µg/ml : diluer dix fois à l'eau déminéralisée la solution de manganèse à 1000 µg/ml.

Remarque : Il est possible également de préparer la solution-mère à partir de permanganate de potassium.

...

C. Etalonnage :

Préparer une gamme de solutions étalons selon les indications du tableau ci-après :

Mn $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5,0	7,5	10,0	20,0
ml Mn 100 $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5,0	7,5	10,0	20,0
ml HCl concentré	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Eau déminéralisée pour faire 100 ml						

D. Remarques : Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine de dosage différent : 0 - 1 ou 0 - 10 $\mu\text{g/ml}$. L'étalon "0" ne doit pas être considéré comme un "essai à blanc".

E. Préparation des solutions d'analyse :

Les échantillons sont dosés généralement sans dilution, directement sur la solution d'attaque, sinon ils sont dilués avec HCl à 2 % pour avoir Mn entre 1 et 20 $\mu\text{g/ml}$.

F. Conditions spectrales

- Lampe à cathode de manganèse;
- Longueur d'onde : 279,5 nm;
- Flamme air-acétylène oxydante

Exécuter les mesures spectrométriques en quatre répétitions.

G. Essais à blanc :

L'essai à blanc indispensable pour le contrôle des réactifs doit comprendre toutes les opérations y compris celles de minéralisation et mise en solution.

2 - 5. Z I N C

A. Domaine de dosages : 5 à 500 ppm de zinc dans l'échantillon séché.

B. Réactifs:

- acide chlorhydrique concentré p.a. $d = 1,19$
- solution-mère de zinc : Zn = 1000 $\mu\text{g/ml}$., elle est préparée à partir du zinc métallique p.a. en ruban ou plaque;

dissoudre 1g de zinc dans 25 ml d'acide chlorhydrique et 50 ml d'eau, compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

- Solution zinc à 100 µg/ml : diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution à 1000 µg/ml.

C. Etalonnage :

Préparer une gamma de solutions étalons selon les indications du tableau ci-après:

Zn µg/ml	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2,0
ml Zn 100 µg/ml	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2,0
ml HCl concentré	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Eau déminéralisée pour faire 100 ml.						

D. Remarques : Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonnage différent : 0 - 1 ou 0 - 10 µg/ml.

L'étalon " 0 " ne doit pas être considéré comme un "essai à blanc".

E. Préparation des solutions d'analyse :

La solution d'analyse est mesurée soit directement, soit après dilution 2 à 10 fois avec HCl à 2 %.

F. Conditions spectrales

- Lampe à cathode creuse de zinc
- Longueur d'onde : 213,8 nm
- Flamme air-acétylène oxydante

Exécuter les mesures spectrométriques en quatre répétitions.

G. Essai à blanc

Le dosage du zinc est perturbé par des contaminations de toutes sortes : verrerie, réactifs, poussières ...; des précautions spéciales doivent être prises : en particulier ne pas omettre de faire un essai à blanc comprenant toutes les opérations y compris celles de la minéralisation et de la mise en solution.

2 - 6. C U I V R E

A. Domaine de dosages: 5 - 100 ppm dans l'échantillon séché.

B. Réactifs:

- Acide chlorhydrique concentré p.a. $d = 1,19$;
- Solution-mère de cuivre (Cu = 1000 µg/ml): dissoudre 1 g de cuivre p.a. en poudre par 25 ml d'acide chlorhydrique et 5 ml d'eau oxygénée p.a. à 110 vbl. Compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée;
- Solution cuivre à 100 µg/ml : diluer 10 fois la solution Cu 1000 µg/ml dans l'eau déminéralisée.

C. Etalonnage: Préparer une gamme de solutions étalons selon les indications du tableau ci-après :

Cu µg/ml	0	0,1	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
ml Cu 10 µg/ml	0	0,1	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
ml HCl concentré	0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Eau déminéralisée pour faire 100ml.							

D. Remarques : Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonnage différent (0 - 10 µg/ml). L'étalon " 0 " ne doit pas être considéré comme un "essai à blanc"

E. Préparation des solutions d'analyse:

La solution d'attaque est mesurée en général directement sinon, la diluer avec HCl à 2% pour avoir Cu entre 0,1 et 2 µg/ml.

F. Conditions spectrales :

- Lampes à cathode creuse de cuivre
- Longueur d'onde: 324,75 nm
- Flamme air-acétylène oxydante

Exécuter les mesures spectrométriques en quatre répétitions.

G. Essai à blanc:

L'essai doit être fait systématiquement en raison des risques nombreux de contamination.

3. R E S U L T A T S O B T E N U S

Voici, à titre de documentation les résultats obtenus par dosage spectrométrique d'absorption atomique sur les 4 plantes suivantes :

- feuilles de maïs (Espagne)
- feuilles de palmier (afrique)
- feuilles sordia discolor (Nouvelle-Calédonie)
- feuilles de pommier COX's orange (France)

	Maïs	Palmier	Cordia	Pommier COX's
Calcium %	1,122	0,800	0,831	2,137
Magnésium %	0,363	0,296	0,285	0,295
Fer ppm	259,3	199 , 7	88,3	1154,7
Manganèse ppm	66,1	1630 , 1	654,7	136,2
Cuivre ppm	11,16	8, , 80	4,35	179,0
Zinc ppm	30,52	24, 86	12,35	78,26

...

V. L'ANALYSE DES EAUX

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau douce devient de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes. Sous la pression des besoins considérables de la civilisation moderne, on est passé de l'emploi des eaux de sources et de nappes à une utilisation de plus en plus poussée des eaux de surface. Parallèlement se sont développées les recherches des eaux souterraines, les méthodes de recyclage, et maintenant on se préoccupe de plus en plus de dessalement de l'eau de mer. Aussi peut-on dire que "l'eau est le passé de l'homme et les eaux sont l'avenir de l'humanité.

A Bondy, on analyse surtout les éléments majeurs de l'eau, c'est-à-dire les éléments qui sont responsables de sa minéralisation.

Détermination des éléments majeurs :

1 - Cations : Na, K, Ca,

2 - Anions : HCO_3^- , Cl^- , SO_4 , PO_4^{3-} , SiO_2 .

1 - CATIONS

L'eau est acidifiée avec HCl concentré pour avoir finalement un excès de 1 % HCl. Na et K sont dosés par "émission de flamme", Ca et Mg par "absorption atomique". Les échantillons sont dilués convenablement pour se trouver dans les gammes de dosages.

- SODIUM :

Gamme de dosage et solutions d'étalonnage (en milieu HCl 1 %) :

$\mu\text{gNa/ml}$: 0 - 0,1 - 0,5 - 1 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10.

Les étalons sont préparés à partir d'une solution de NaCl "pour analyse": peser 2,541 g NaCl (séché), dissoudre dans 1000 ml d'eau désionisée; cette solution titre 1000 $\mu\text{g/ml}$: la diluer avec HCl 1 % pour faire la gamme ci-dessus.

Conditions spectrométriques (émission de flamme) :

- flamme air-acétylène oxydante, brûleur 5 cm à une fente, longueur d'onde 589 nm, largeur de fente 0,3 mm.

...

- POTASSIUM :

Gamme de dosages et solutions d'étalonnage (en milieu HCl 1 %) :

- µgK/ml : 0 - 0,1 - 0,5 - 1 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10.

Les étalons sont préparés à partir d'une solution de KCl "pour analyse" : peser 1,907 g KCl (séché), dissoudre dans 1000 ml d'eau (désionisée); cette solution titre 1000 µgK/ml : la diluer avec HCl 1 % pour faire la gamme ci-dessus.

Conditions spectrométriques (émission de flamme) :

- Flamme air-acétylène oxydante, brûleur 5 cm à une fente, longueur d'onde 766,5 nm, largeur de fente 3 mm.

- CALCIUM :

Gamme de dosages et solutions d'analyse :

Les solutions analysées doivent contenir entre 0 et 10 µg/ml une quantité de lanthane de 0,5 % et HCl 1 %.

Préparation des solutions d'étalonnage

a) Solution de base :

- Ca à 1000 µg/ml : peser 2,497 g Ca CO₃ "pour analyse", séché au dessiccateur, ajouter 50 ml d'eau et une quantité suffisante d'HCl (quelques ml) pour décomposer CaCO₃ et dissoudre (à ajouter très lentement). Jauger à 1000 ml.

- Ca à 100 µg/ml : diluer la précédente avec HCl 1 %.

- La à 20 % : peser 234 g de La₂O₃, ajouter 20 à 30 ml d'eau, agiter . Ensuite ajouter progressivement HCl concentré en agitant. Il faut au total 380 ml HCl pour dissoudre La₂O₃. Jauger à 1000 ml.

b) Solution d'étalonnage :

...

A partir des solutions Ca 100 µg/ml La 20 % et HCl concentré, préparer une série de solutions contenant :

N°	1	2	3	4	5	6	7
Ca µg/ml	0	0,5	1	2,5	5	7,5	10
La %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HCl %	1	1	1	1	1	1	1

Préparation des solutions d'analyse :

- Echantillon : 10 à 80 ml
- La à 20 % : 2,5 ml
- HCl conc. : 1 ml
- eau : pour faire 100 ml.

Conditions spectrométriques (absorption atomique) :

- Flamme air-acétylène réductrice, brûleur 10 cm à 3 fentes, cathode creuse Ca (ou Ca-Mg), longueur d'onde 422,7 nm, largeur de fente 1 mm.

- MAGNESIUM :

Gamme de dosages et solutions d'analyse :

Les solutions analysées doivent contenir entre 0 et 2 µgMg/ml, 0,5 % de lanthane et 1 % HCl.

Préparation des solutions d'étalonnages

a) Solution de base :

- Mg à 1000 µg/ml : peser 1 g de ruban de magnésium "pour analyse", l'attaquer avec 10ml HCl concentré, jauger à 1000 ml avec de l'eau désionisée (on peut aussi partir de MgSO₄ anhydre).
- Mg à 100 µg/ml : diluer la précédente avec HCl 1 %.
- La à 20 % : voir calcium.

b) Solutions d'étalonnages :

A partir des solutions Mg 100 µg/ml, La 20 %, HCl concentré, préparer une série de solutions contenant :

N°	1	2	3	4	5	6	7
Mg µg/ml	0	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2
La %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HCl %	1	1	1	1	1	1	1

Conditions spectrométriques (absorption atomique) :

- Flamme air-acétylène réductrice, brûleur 10cm à 3 fentes, cathode creuse Ca (ou Ca-Mg), longueur d'onde 422,7 nm, largeur de fente 1 mm.

- MAGNESIUM -:

Gamme de dosages et solutions d'analyse :

Les solutions analysées doivent contenir entre 0 et 2 µgMg/ml, 0,5 % de lanthane et 1 % HCl.

Préparation des solutions d'étalonnages.

a) Solution de base :

- Mg à 1000 µg/ml : peser 1g de ruban de magnésium "pour analyse", l'attaquer avec 10 ml HCl concentré, jauger à 1000 ml avec de l'eau désionisée (on peut aussi partir de MgSO₄ anhydre).
- Mg à 100 µg/ml : diluer la précédente avec HCl 1 %.
- La à 20 % : voir calcium.

b) Solutions d'étalonnages :

A partir des solutions Mg 100 µg/ml, La 20 %, HCl concentré, préparer une série de solutions contenant :

	1	2	3	4	5	6	7
Mg µg/ml	0	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2
La %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HCl %	1	1	1	1	1	1	1

Préparation des solutions d'analyse :

- Echantillon : 10 à 80 ml
- La à 20 % : 2,5 ml
- HCl conc. : 1 ml
- eau : pour faire 100 ml.

Conditions spectrométrique (absorption atomique) :

- Flamme air-acétylène oxydante, brûleur 10 cm à 3 fentes, cathode creuse Mg (ou Mg-Ca), longueur d'onde 285,2 nm, largeur de fente 3 mm.

REMARQUE : L'addition de lanthane pour le dosage de Ca et Mg a pour but de réduire les interactions dues à Al et Si.

II - ANIONS (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_2).

- CARBONATES, BICARBONATES, CO_2 ... (Titrimétrie).

On distingue :

- a) l'alcalinité totale,
- b) l'alcalinité en ion OH^- ,
- c) l'alcalinité des carbonates,
- d) l'alcalinité des bicarbonates,
- e) le CO_2 libre.

a) Alcalinité totale :

Elle comprend les bicarbonates, les carbonates, les hydroxydes et est exprimée par le TAC (titre alcalimétrique complet exprimé en $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$).
Prélever 100 ml d'eau, ajouter 2 gouttes de solution de méthylorange (à 0,5 %).

Titrer lentement avec une solution d'acide chlorhydrique N/50 jusqu'à virage du jaune au jaune orangé ($\text{pH} = 4,4$) (s'assurer qu'une goutte d'acide en excès provoque le passage de la coloration du jaune orangé au rose orangé).

Le volume en ml d'acide utilisé au titrage est égale au TAC de l'échantillon (exprimé en d°); cette valeur x 10 donne la concentration en $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$, ou x 12,2 la concentration en $\text{mg HCO}_3/\text{l}$.

Remarque :

1) Rappelons la correspondance suivante : $1^\circ\text{d} = 10 \text{ mg/l } (\text{CaCO}_3)$,
 $0,2 \text{ mé.} = 12,2 \text{ mg/l } (\text{HCO}_3)$.

2) On peut faire les titrages au potentiomètre.

b) Alcalinité en ion OH^- :

Elle se déduit du pH à l'aide de la planche 32 et est exprimée en mg/l CaCO_3 .

c) Alcalinité des carbonates :

Elle est donnée par la planche 33 avec une règle on aligne les points correspondants aux valeurs de l'alcalinité totale et du pH; on lit sur la troisième échelle l'alcalinité des bicarbonates, exprimée en $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$.

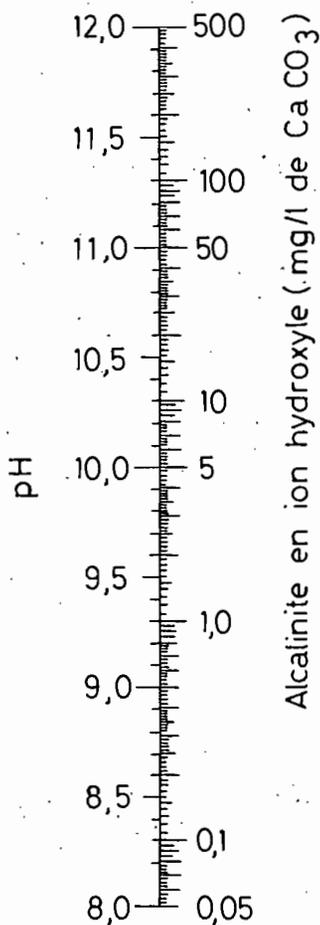
d) Alcalinité des bicarbonates :

On la détermine à partir de l'alcalinité totale (en $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$) et du pH; sur la planche 34, avec une règle, on aligne les valeurs de l'alcalinité totale et du pH, on prolonge la droite jusqu'à la troisième échelle à l'intersection on lit l'alcalinité des bicarbonates.

e) Détermination du CO_2 libre :

À partir de l'alcalinité totale et du pH, on détermine le CO_2 libre à l'aide de la planche 35 : joindre les points correspondant à l'alcalinité totale et au pH; l'intersection de la droite avec l'échelle "anhydride carbonique" donne le CO_2 libre (exprimé en $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$).

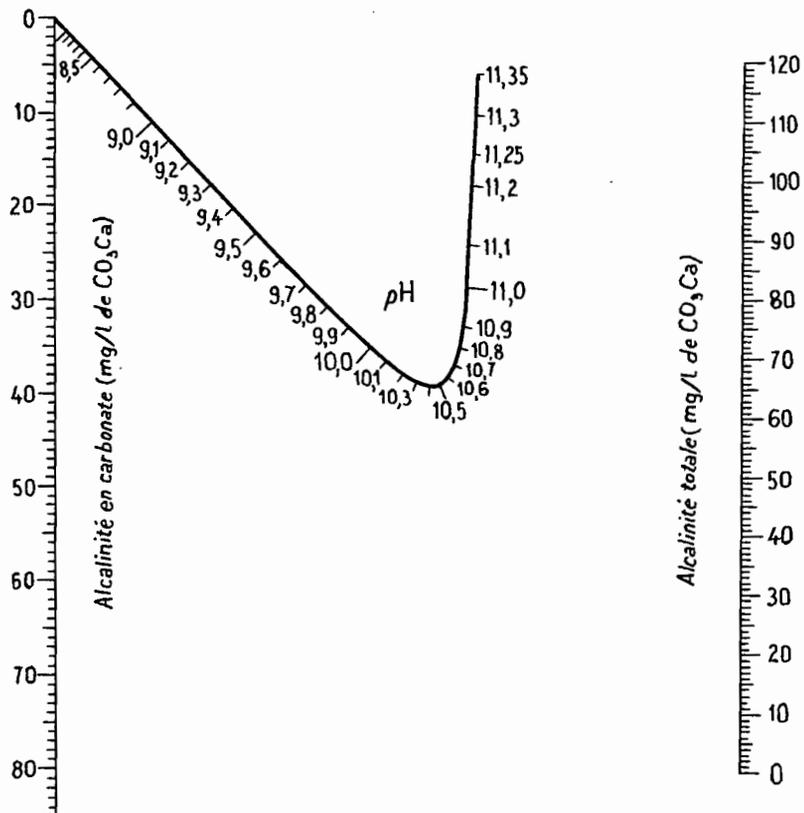
ANALYSE DE L'EAU



Relation entre le pH et l'alcalinité en ion hydroxyle dans les eaux (a 25° C)

$$(\text{HO}^-) = \frac{5 \times 10^{-10}}{(\text{H}^+)} \text{ mg/l de Ca CO}_3$$

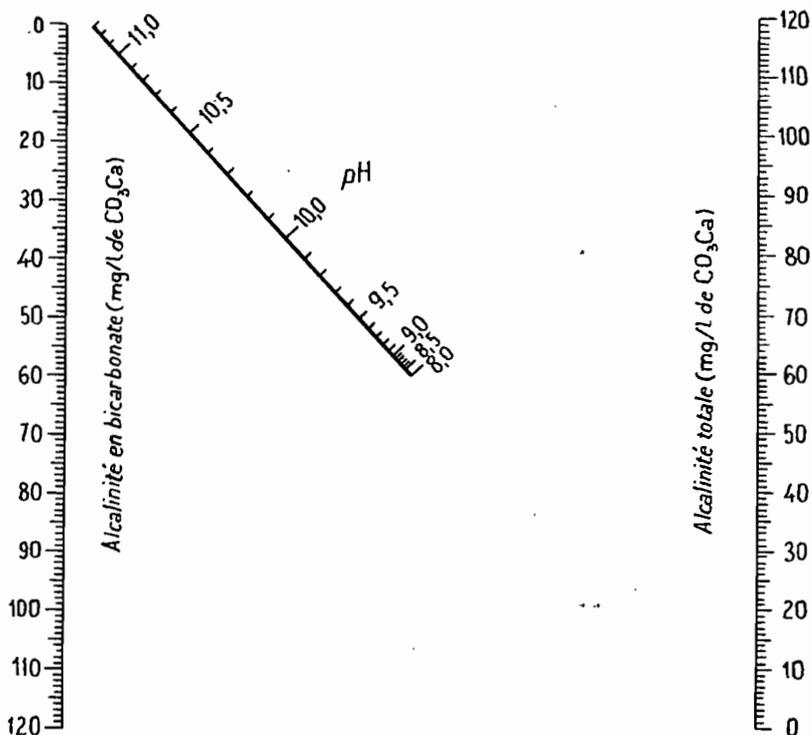
DETERMINATION DE L'ALCALINITE CARBONATEE



Relation entre le pH, l'alcalinité totale et l'alcalinité en carbonates dans les eaux (à 25°)

$$(\text{CO}_3^{--}) = \frac{5,61 \times 10^{-6}}{(\text{H}^+)} \times \frac{\frac{T_A}{50000} + (\text{H}^+) - \frac{10^{-14}}{(\text{H}^+)}}{1 + \frac{11,22 \times 10^{-11}}{(\text{H}^+)}} \text{ mg/l de CaCO}_3$$

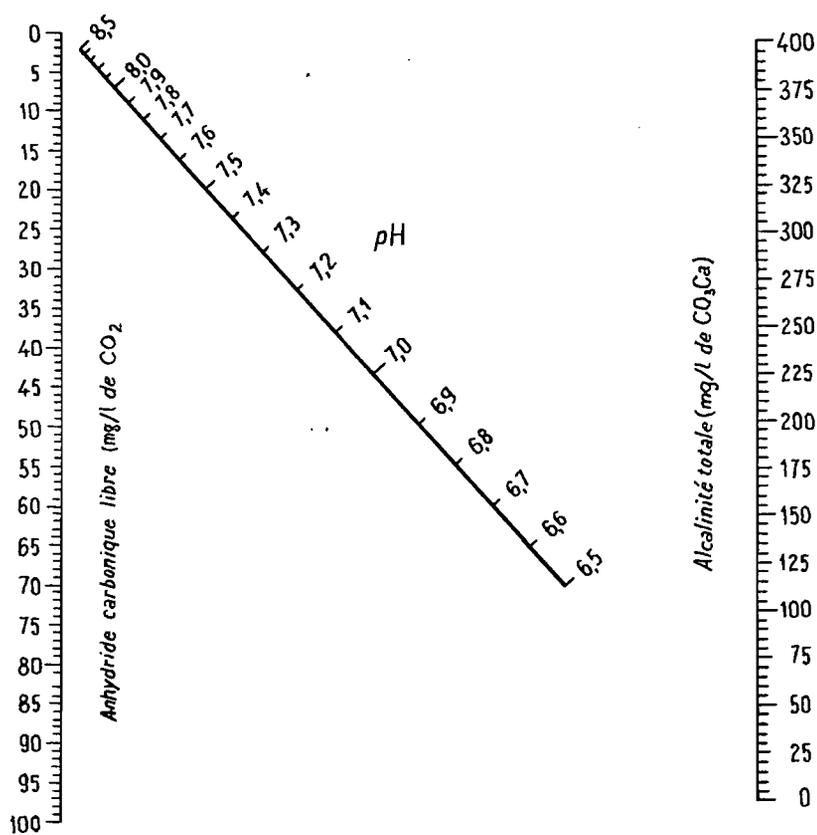
DETERMINATION DE L'ALCALINITE BICARBONATEE



Relation entre le pH, l'alcalinité totale et l'alcalinité en bicarbonates dans les eaux (à 25°)

$$(\text{CO}_3 \text{H}^-) = 50000 \frac{\frac{\text{TA}}{50000} + (\text{H}^+) - \frac{10^{-14}}{(\text{H}^+)}}{1 + \frac{11,22 \times 10^{-11}}{(\text{H}^+)}} \text{ mg/l de Ca CO}_3$$

DETERMINATION DU CO₂ LIBRE



Relation entre le pH, l'alcalinité totale et l'anhydride carbonique dans les eaux (à 25°)

$$\text{(CO}_2\text{) libre} = 9,70 \times 10^{-10} \times (\text{H}^+) \frac{\frac{\text{TA}}{50\,000} + (\text{H}^+) - \frac{10^{-14}}{(\text{H}^+)}}{1 + \frac{11,22 \times 10^{-11}}{(\text{H}^+)}} \text{ mg/l de CaCO}_3$$

- CHLORURES (dosage colorimétrique).

En milieu nitrique les ions Cl^- réagissent avec le thiocyanate mercurique; les ions SCN^- libérés donnent avec l'alun ferrique un complexe de couleur rouge brun, stable, absorbant à 480 nm.

Solution de base d'étalonnage :

Solution à 1000 μg de Cl^- /ml; peser 1,6479 de NaCl "pour analyse", sécher, Solubiliser dans l'eau et jauger à 1000 ml.

Préparations des étalons :

Le domaine de dosage peut être :

- soit 0 à 10 $\mu\text{gCl/ml}$,
- soit 0 à 50 $\mu\text{gCl/ml}$.

Dans le premier cas, on prépare la gamme suivante (en $\mu\text{gCl/ml}$) :

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Cl}^- \mu\text{g/ml}$	0	0,1	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10

Dans le deuxième cas, la gamme est :

	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Cl}^- \mu\text{g/ml}$	0	5	10	20	30	40	50

Préparation des solutions d'analyse : échantillons et étalons.

(On travaille sur les échantillons filtrés).

Les solutions sont préparées selon les indications suivantes :

	Dosage	Blanc
Echantillon ou étalon	5 ml	5 ml
NO_3H 10 %	1 ml	1 ml
$(\text{SCN})_2\text{Hg}$ sol, saturée	5 ml	-
eau distillée	-	5 ml
alun ferrique 100 g/l	1 ml	1 ml

Préparation des réactifs :

- Thiocyanate mercurique : solution saturée, dissoudre environ 2g de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ dans deux litres d'eau, agiter 2 à 3 heures, filtrer avant usage; la solution se conserve plusieurs mois.

...

- Alun ferrique : solution à 100g/1; dissoudre 100g de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dans 500 ml d'eau, ajouter 10 ml d'acide nitrique, jauger à 1000 ml. Cette solution se conserve plusieurs mois.

Mesures :

Les solutions d'analyse (échantillons et étalons) sont mesurées à 480 nm. Pour le domaine 0 - 10 $\mu\text{gCl/ml}$ on utilise une cuve de 50 mm d'épaisseur. pour le domaine 0 - 50 $\mu\text{gCl/ml}$ on utilise une cuve de 10 mm d'épaisseur. On règle le zéro du spectrophotomètre avec la solution à "blanc".

- SULFATES (Dosage turbidimétrique du sulfate de baryum).

Les ions SO_4^{--} sont précipité en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum; la suspension homogène est mesurée au photomètre à 420 nm.

Solution de base d'étalonnage :

Solution à 1000 μg de $\text{SO}_4^{--}/\text{ml}$ préparée à partir de K_2SO_4 "pour analyse" anhydre. Dissoudre 1,8139 g de K_2SO_4 dans l'eau, jauger à 1000 ml.

Préparations des étalons :

Le domaine de dosage est 0 à 50 $\mu\text{gSO}_4^{--}/\text{ml}$ selon la gamme suivante :

N°	1	2	3	4	5	6	7
SO_4^{2-} $\mu\text{g/ml}$	0	5	10	20	30	40	50

Préparation des solutions d'analyse : échantillons et étalons.

(On travaille sur les échantillons filtrés).

Les solutions sont préparées selon les indications suivantes :

	Dosage	Blanc
Echantillon ou étalon	10 ml	10 ml
HCl 3 %	1 ml	1 ml
Cl_2Ba 100 g/1	2 ml	-
eau distillée	-	2 ml

Après addition des réactifs, les solutions sont agitées puis abandonnées 15 mn avant d'être mesurées.

Mesures :

Les solutions d'analyse (échantillons et étalons) sont agitées puis mesurées à 420 nm en cuve de 50 mm d'épaisseur.

On règle le zéro du spectrophotomètre avec la solution à " blanc".

- PHOSPHATES (méthode colorimétrique manuelle)

Les ions phosphoriques, en milieu acide, forment avec le molybdate d'ammonium un complexe phosphomolybdique qui réduit par l'acide ascorbique donne un complexe de couleur bleue, présentant une forte absorption spectrométrique à 720 nm.

Solution de base d'étalonnage :

Solution à 100 µg P₂O₅/ml : peser 0,1918 g de PO₄H₂K "pour analyse" et anhydre ; dissoudre à l'eau et jauger à 1000 ml.

(Cette solution à 100 µg P₂O₅/ml est équivalente à 133,8 µgPO₄/ml).

Préparation des étalons :

Domaine de dosage : 0 à 2 µg P₂O₅/ml.

On prépare la gamme suivante par dilution de la solution de base P₂O₅ à 100 µg/ml :

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P ₂ O ₅	0	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2
µg/ml									

Préparation des solutions d'analyse : échantillons et étalons.

Les échantillons doivent être filtrés et limpides.

Les solutions sont proposées comme indiquées ci-dessous :

	Dosage	Blanc
Echantillons ou étalons	10 ml	10 ml
Molybdate à 1 % (en milieu HCl)	1 ml	-
Eau désionisée	0	1 ml
Agiter les solutions avant l'addition du dernier réactif.		
Acide ascorbique à 5 %	2 ml	2 ml

Préparation des réactifs :

1) Molybdate d'ammonium (à 1 %)

a- Faire une solution de molybdate d'ammonium à 10 % : 10 g de molybdate dans 100 ml d'eau. Cette solution sert également au dosage de la silice. Elle se conserve environ une semaine.

...

b- Préparer une solution de molybdate d'ammonium à 1 % en milieu HCl à 30 %. Dans une fiole jaugée de 100 ml, mettre 50 ml d'eau, 30 ml HCl conc., 10 ml de la solution précédente de molybdate à 10 %. Agiter et jauger à 100 ml à l'eau. Cette solution doit être préparée le jour d'utilisation.

2) Acide ascorbique (à 5 %).

Dissoudre 5 g d'acide ascorbique dans 100 ml d'eau. Cette solution doit être préparée le jour d'utilisation.

Mesures :

Les solutions d'analyses (échantillons et étalons), une fois préparées, sont abandonnées 20 minutes puis mesurées à 720 nm, en cuve de 50 mm.

On règle le zéro du spectrophotomètre avec la solution à "blanc".

Remarques :

Il y a interaction de la silice si celle-ci est en quantité notable : 10 ug de SiO_2 donne une coloration équivalente à 0,01 .. 0,02 ug de P_2O_5 .

L'interaction est linéaire, il s'agit donc de l'étalonner et de corriger la mesure de P_2O_5 en fonction de la teneur en silice de l'eau.

Pour le cas particulier d'eaux très riches en carbonates et en bicarbonates (plus de 10 g/litre en CaCO_3), on doit, avant l'analyse, détruire les carbonates à l'aide d'acide chlorhydrique (sans excès).

- SILICE (méthode colorimétrique manuelle)

Les ions siliciques forment, avec le molybdate d'ammonium à pH 1,2, une coloration jaune due à l'acide silicomolybdique et présentent une absorption à 420 nm.

Solution de base d'étalonnage :

Solution à 100 $\mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$: peser 0,473 g de métasilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) produit "pour analyse" ; dissoudre à l'eau et jauger à 1000 ml.

Préparation des étalons :

Domaine de dosage : 0 à 20 $\mu\text{g/ml}$.

On prépare la gamme suivante à partir de la solution à 100 $\mu\text{g SiO}_2/\text{ml}$:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_2 $\mu\text{g/ml}$	0	0,1	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10	15	20

Préparation des solutions d'analyse : échantillons et étalons.

Les échantillons doivent être filtrés et limpides.

Les solutions sont préparées comme indiqué ci-dessous :

	Dosage	Blanc
Echantillons et étalons	10 ml	10 ml
HCl 10 %	1 ml	1 ml
Molybdate d'ammonium à 10 %	1 ml	-
Eau	-	1 ml
Acide oxalique à 8 %	2 ml	2 ml

Remarques :

L'addition d'acide oxalique a pour but d'éliminer l'interaction des phosphates.

Préparation des réactifs :

- 1) Molybdate d'ammonium (P.A.) : 10 g dans 100 ml d'eau.
- 2) Acide oxalique (P.A.) : 8 g dans 100 ml d'eau.

Mesures :

Les solutions d'analyse (échantillons et étalons), une fois préparées, sont aussitôt mesurées à 420 nm, en cuve de 50 mm.

On règle le zéro du spectrophotomètre avec la solution à "blanc".

Il est important d'effectuer les mesures immédiatement après addition des réactifs car la coloration n'est pas stable et disparaît lentement.

Remarque :

Dans le cas d'eaux très riches en carbonates et en bicarbonates (plus de 10 g/litre), on doit, avant l'analyse, détruire les carbonates à l'acide chlorhydrique (sans excès).

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

- - - - -

- 1)- Notes Techniques diverses - DABIN
- 2)- Dosage des Cations Echangeables - PELLOUX
- 3)- Précis de Pédologie - DUCHAUFOR
- 4)- Géologie des Argiles - Georges MILLOT
- 5)- Minéralogie des Argiles - CALLIERE - HENIN
- 6)- Théorie et Technique de la Radiocristallographie - GUINIER
- 7)- Analyse Minéralogique des Sols Argileux - I.A. VOINOVITCH
- 8)- Analyse de l'eau - J. RODIER
- 9)- Spectrométrie d'Absorption Atomique (I et II) - PINTA
- 10)- Spectrophotométrie de Flamme - P. PRUVOT
- 11)- Handbook of Differential Thermal Analysis - W.J. SMOTHERS
and YAO CHIANG
- 12)- The Differential Thermal Investigation of Clays - ROBERT C.
MACKENZIE
- 13)- The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clays
Minerals - BROWN
- 14)- Cumulative Alphabetical and Grouped Numerical Index of
X-Ray Diffraction Data - ASTM 1916 Race Street Philadelphia.

-----oOo-----