

UNIVERSITE MONTPELLIER II
sciences et techniques du Languedoc

Don a Lab - Ste 1
ORSTOM
Institut français de recherche scientifique
pour le développement en coopération

Mémoire de fin d'études: Maîtrise de chimie (interfaces et matériaux)

ETUDE DE LA VARIATION DE LA SELECTIVITE
D'ECHANGE DU SYSTEME BINAIRE $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^{+}$ DES SOLS
ACIDES A CHARGES VARIABLES

Amida NOUHATAD

Sous la direction de Mr Jean PETARD
Mr Roland MOREAU

Laboratoire d'études du Comportement
des Sols Cultivés
Montpellier, juin-juillet 1998



Fonds Documentaire ORSTOM

Cote: Ax H 835 unique

SOMMAIRE

Remerciements

L'ORSTOM : historique 1

THEORIE DES SOLS

1 - Pédologie: étude des sols	3
1.1 - La formation d'un sol	
1.2 - Caractéristiques d'un sol	3
1.3 - Les argiles	5
1.3.1 - Les différents formes d'argiles	5
1.3.2 - Les propriétés des argiles	6
1.4 - La matière organique	6
1.4.1 - Propriétés de la matière organique	6
1.5 - Les sols acides	7

Activité 8

MATERIELS ET METHODES

2 - Matériels	10
2.1 - Le sol	10
2.2 - Les appareils	11
3 - Méthodes	
3.1 - Echantillonnage	11
3.2 - Méthode de Beckett	
3.2.1 - Mode opératoire	
3.3 - Méthode à force ionique constante	12
3.4 - Méthode de dosages	12
3.4.1 - Etalonnage de la solution de nitrate à 0.002 mol.L ⁻¹ par une solution d'acide chlorydrique à 0.01 mol.L ⁻¹ .	
3.4.2 - Etalonnage de la solution de chaux par une solution d'acide chlorydrique à 0.1 mol.L ⁻¹	
3.4.3 - Dosages des chlorures par une solution de nitrate d'argent	
3.5 - Spectrométrie d'absorption atomique et émission	13
3.6 - Titrimétrie	14
3.7 - Mesure du pH	14

4- RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1- Résultats de la méthode de Beckett	15
4.2- Résultats de la méthode à force ionique constante	17
4.2.1 - A pH du sol	
4.2.2 - Comparaison des courbes ΔK en fonction du Ark à différents pH	
4.3 - Comparaison entre les 2 méthodes	19
4.4 - Variation de potassium et de calcium dans la solution du sol à l'équilibre	
4.5 - Conclusion Générale	21

Bibliographie

Annexes

Annexe 1 : Le pouvoir tampon

Annexe 2: La capacité d'échange cationique

Annexe 3: Titrimère-pHmètre

Annexe 4: Spectrométrie d'absorption atomique et d'émission

Annexe 5: Facteur d'humidité

Annexe 6: Article de Beckett

Annexe 7: Méthode de Beckett

Annexe 8: Méthode à force ionique constante

REMERCIEMENTS

Mon passage au laboratoire ORSTOM au département des sols cultivés (LCSC), aura été dès plus enrichissant, professionnellement comme humainement.

Je tiens avant tous à remercier toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de ce travail. Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Mr Jean PETARD, Mr Roland MOREAU et à Mr George De NONI pour leur accueil chaleureux, leur encadrement et leurs encouragements.

Ainsi qu'à l'ensemble du laboratoire LCSC; Chercheurs, thésards et stagiaires pour leurs sympathie et leur soutien moral : Mr D. BEUNARD, Mme C. LARRE-LARROUY, Mr J.Y LAURENT, Mme B. LE ROUGET, Mr N. SABY, Melle C.SCOTT, Mr L. THURIE, Melle C. TRONEL, Melle A.L. VIALA.

Amida MOUHAMAD

L'ORSTOM

L'institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération

L'office de la recherche scientifique et technique d'outre-mer est devenu en 1984 l'institut française de recherche scientifique pour le développement en coopération. Il est placé sous la tutelle du ministère de la recherche et technologie. Il participe à la réalisation de programmes de recherche en zone intertropicale, en collaboration avec les instituts scientifiques français, européens et des pays en développement.

L'institut a disposé, en 1996, d'un budget de 1.1 milliard de francs. Il s'est appuyé sur un effectif de 2600 agents, dont plus de huit cents chercheurs, huit cents ingénieurs, techniciens et administratifs et un millier de personnels de statuts divers .

L'Orstom est établi dans trente deux centres et missions dans le monde, dont cinq en métropole (Bondy, Brest, Montpellier, Orléans, Paris et cinq dans les départements et territoires d'outre-mer (Guyane, La Réunion, Martinique, Nouvelle-Calédonie, Polynésie Française), le reste se situant en Afrique, en Amérique latine, en Asie et en Indonésie.

L'ORSTOM à MONTPELLIER

Les cinq départements scientifiques de l'Orstom ~~sont~~ ^{seuls} à Montpellier sont représentés

- Département Eaux continentales (DEC)
- Département Milieux et activité agricoles (MAA)
- Département Santé (DES)
- Département Terre, Océan, Atmosphère (TOA)
- Département Société, Urbanisation, Développement (SUD)

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

⇒ SCIENCES DE LA TERRE (TOA)

- * Climatologie
- * Hydrologie
- * Pédologie

⇒ SCIENCES DE LA VIE -MILIEU AQUATIQUE (DEC)

- * Système biologique aquatique
- * Halieutique
- * Aquaculture

⇒ SCIENCE DE LA VIE - Agronomie environnement (MAA)

- * Génétique et Amélioration des plantes (GENETOP)
- * Phytopathologie dont virologie (LPRC)
- * Biotechnologie dont microbiologie (LBMT)
- * *Pédologie, sols cultivés (LCSC)*
- * Agronomie, système de production (CBGP)

⇒ SCIENCES DE LA VIE -SANTÉ HUMAINE (DES)

- * Épidémiologie des maladies à vecteurs
- * Entomologie médicale
- * Rétrovirus (Sida)
- * Génétique des parasites et des vecteurs
- * Nutrition

⇒ SCIENCES DE L'HOMME ET DE LA SOCIÉTÉ-milieu rural (SUD)

- * Économie rurale
- * Anthropologie
- * Géographie

LCSC : Laboratoire des sols cultivés

Le laboratoire des sols cultivés effectue entre autre des recherches sur le comportement physico-chimique des sols acides : L'étude de la réactivité de surface et des interactions entre les phases solide et liquide dans les sols acides à charge variable a pour objet de mieux comprendre leur fonctionnement physico-chimique. Ces connaissances permettront d'améliorer l'efficacité des intrants et de satisfaire les conditions d'une utilisation durable des sols tropicaux.

✓ Objectifs

- ⇒ Développer et affiner les méthodes d'étude, en se rapprochant des conditions au champ.
- ⇒ Prévoir la réaction du sol soumis au processus d'acidification ou à l'action des amendements et engrais.
- ⇒ Préciser les conditions optimales de l'action des intrants.
- ⇒ Identifier des typologies de fonctionnement.

✓ Approches méthodologiques

- ⇒ Mesure du pouvoir tampon du sol par potentiométrie.
- ⇒ Détermination de la variation de la capacité d'échange ionique en fonction du pH par échange d'ions.
- ⇒ Étude de la variation du rapport des activités de la solution du sol à l'équilibre (rapport Q/I ; distribution des ions).
- ⇒ Mesure de la dispersion des argiles en fonction du pH.

✓ Conclusion

L'analyse intégrée de plusieurs paramètres de fonctionnement physico-chimique met en évidence différents types de comportement de ces sols. Leur connaissance est nécessaire à l'établissement de référentiels agronomiques précis et à l'efficacité des transferts agrotechnologiques.

1°) PEDOLOGIE: Etude des sols

1.1- La formation d'un sol

La formation s'effectue en trois processus simultanément.

✓ PAR DECOMPOSITION DE LA ROCHE MERE

- La désagrégation physique ou fragmentation de la roche conduit à la formation du squelette du sol.

- ⇒ par action des écarts de température: cailloux
- ⇒ par action abrasion du vent: gravier
- ⇒ par écartèlement fissures sous effet du gel et des racines: sables grossiers et fins limons

- La transformation chimique des minéraux de la roche mère aboutit à la formation du complexe d'altération

⇒ par dissolution et par hydrolyse, on a la formation des argiles, libération de la silice, des oxydes de fer et aluminium et les sels plus ou moins solubles (phosphate, nitrate, sulfate, chlorure et des carbonates).

✓ PAR L'ENRICHISSEMENT EN MATIERES ORGANIQUES

⇒ Colonisation du sol par les végétaux (bactéries, algues, lichens, champignons...) et animaux (protozoaires, vers, insectes...)

⇒ Décomposition des matières organiques par les micro-organismes et formations de CO₂ et de l'humus. Formation d'une association argile + humus = Complexe argilo-humique.

⇒ Coagulation de ce complexe (floculation) par une base du sol (principalement Ca²⁺ et Mg²⁺).

✓ PAR LES MIGRATIONS ET LES ACCUMULATIONS DIFFERENCIENT LES COUCHES OU HORIZONS.

⇒ L'eau d'infiltration peut lessiver des éléments solubles ou fluides qui peuvent s'accumuler en profondeur. Ce lessivage dépend de la pulviométrie, de la perméabilité du sol, et de la nature de l'humus formés.

LE TYPE DE SOL DEPEND DE LA ROCHE MERE - LE CLIMAT - LE RELIEF- LA VEGETATION.

En général, le sol est constitué :

- ✓ D' un squelette minéral : sable, limon, argiles, oxydes métalliques
- ✓ Des sels minéraux (nitrate, phosphate, et des oligo-éléments ...)
- ✓ De la matière organique produite par dégradation des feuilles , débris d'animaux...)
- ✓ Des bactéries, algues, champignons, vers...

1.2- CARACTERISTIQUES D'UN SOL :

A première vue, un sol peut être caractériser à partir de sa morphologie (couleur, structure). Il existe trois aspects : Couleur, Structure, traits pédologiques

- La couleur est un bon indicateur de l'état et de la présence de certains éléments mais pas de la teneur. La couleur de l'ensemble des horizons d'un sol dépend de la couleur de la roche mère.

Noir : Matières organiques (la couleur varie avec la teneur de matière organique)

Rouge Sang : Fer sous forme d'hématite (oxyde ferriques) : climat du sol à saison sèche marquée

Beige : Fer sous forme goethite (hydroxydes ferriques) : climat du sol plus tempéré.

Vert ou bleu ou gris : ion fer $2+$ (milieu asphyxiant où l'activité biologique réduite le fer ferrique en fer ferreux pour y trouver de l'oxygène et ainsi respirer.

Couleurs pâles : lessivage départ des particules argileuses vers un horizon d'accumulation. Teinte pâle de l'horizon lessivé car l'argile migre avec le fer).

Blanc : Sels (accumulation des sels : blanchissement du sol). Le calcaire, sel en milieu d'origine marine ou en milieu désertique).

- La structure

Présence d'agrégats et aussi forme, taille, solidité et pérennité de ces agrégats.

La structure est plus difficile à observer que la couleur et cela dépend beaucoup de la manière de prélever l'échantillon : toujours décaper 10 cm d'épaisseur de terre si la coupe est ancienne et prélever un gros bloc, puis à la main, séparer les agrégats et les observer sur leurs surfaces externes et dans leur masse (matrice).

La structure rend le sol hétérogène

- Les traits pédologiques

Ce sont les organisations qui au sein des horizons caractérisent les mouvements de matière qui s'y produisent.

Mouvements de particules : \Rightarrow revêtements argileux ; la couleur de surface de l'agrégat est plus foncée que la matrice et sa porosité est plus faible. Cette argile s'est déposée sur la paroi de l'agrégat car l'eau ralenti de vitesse dans les fissures inter-agrégats et l'argile en suspension se dépose (le pH souvent plus élevé favorise le dépôt).

\Rightarrow revêtements humifères ; rare sous nos climats sauf si l'apport de matières organiques assez soluble est important (fumier très humifié, lisier). S'il existe en milieu assez argileux, favorise la formation du complexe argilo-humique : donc favorise l'alimentation profonde de la plante donc leur croissance estivale.

Mouvements et précipitations d'éléments en solution :

\Rightarrow dépôt de calcaire (couleur blanche, obturation des porosités pouvant imperméabiliser le sol)

\Rightarrow dépôt de fer par précipitation d'hydroxydes ferriques (couleur rouille à brun-noir selon la teneur en fer, obturation des porosités, gaines autour des racines gênant l'assimilation).

1.3 - LES ARGILES

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates. Ce sont des minéraux en feuillets, chaque feuillet étant formé par la juxtaposition de couches de silice et d'hydroxydes.

La couche de silice (couche tétraédrique) correspond à un groupement plan de tétraèdres de silice formant un polymère de formule $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$. En raison des liaisons dirigées du silicium, cette couche ne correspond pas à un assemblage hexagonal compact entier. Il existe entre les oxygène liés par le silicium un certain nombre de vides qui ont la dimension d'un atome d'oxygène et ont une forme hexagonale. La neutralité électronique n'est pas assurée par un atome de oxygène de chaque tétraédron.

La couche d'hydroxyde (couche octaèdre) constitue un assemblage hexagonal compact d'ions O^{2-} et de $(\text{OH})^-$. Elle est formée de deux plans d'atomes dont les cavités octaédriques sont remplies de cations Al^{3+} ou Mg^{2+} et qui sont liées à l'ensemble des anions O^{2-} et $(\text{OH})^-$ par des liaisons ioniques.

Les deux couches sont interdépendantes dans la mesure où les atomes oxygènes de chaque tétraédron de silice appartiennent aux atomes du plan supérieur de la couche octaédrique. En d'autres termes, les deux couches correspondent à des atomes disposés sur seulement trois plans. Par ailleurs, l'appellation "couche octaédrique" est légèrement impropre dans la mesure où l'assemblage hexagonal compact présente aussi des lacunes tétraédriques qui sont même les plus nombreuses. Mais ces tétraèdres de la couche octaédrique sont vides. En plus, il n'y a pas ambiguïté dans la mesure où la couche octaédrique est la seule à posséder des cavités octaédriques

1.3.1 – Différentes formes d'argiles

IL existe plusieurs types d'argile tels que :

↪ les argiles de type 1/1 qui sont constituées d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ c'est le cas de la kaolinite (structure ci-contre schéma 1), l'halloysite, la muscovite.

↪ les argiles de type 2/1 (structure ci-contre schéma 2) qui sont constituées d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique de $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ et une couche tétraédrique c'est le cas des illites, les smectites (lamontmorillonite, la beidellite...), la vermicullite (Biotite), la chlorite.

● LA KAOLINITE de formule chimique $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ et sa composition en molécules simples est la suivantes: SiO_2 (46.54%), Al_2O_3 (39.60%), H_2O (13.96%)

La kaolinite est formée de deux couches l'une tétraédrique et l'autre octaédrique. Elles sont réparties de façon suivante:

● L'HALLOYSITE est une argile voisine de celle de la Kaolinite au niveau structural c'est à dire un certain nombre de Si^{2+} sont substitués par Al^{3+} dans la couche Td.

● LA MUSCOVITE est un minéral dioctaédrique à trois couches: une couche octaédrique est comprise entre deux couches tétraédriques. Dans ces derniers, un quart de Si^{2+} sont remplacé par des Al^{3+} . La muscovite est de formule $(Si^3Al)O_{10}Al_2(OH)_2K$.

1.3.2 - Les propriétés des argiles

Les particules d'argile possèdent des charges électriques qui se manifestent essentiellement lorsque ces particules sont en suspension dans l'eau ou dans un électrolyte. Ces charges peuvent être de différentes natures:

charges permanentes issuent du réseau cristallin des minéraux argileux qui comporte des substitutions de cations soit dans la couche tétraédrique soit dans la couche octaédrique. Ces substitutions font apparaître un déficit fixe de charges positifs et ceci est valable pour tous types d'argiles.

Les charges variables n'apparaissent qu'en suspension lors de l'ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules d'argile. On constate que sur les bordures apparaissent des atomes à liaisons non compensées (Si et Al). Les atomes de Silicium fixent des OH^- (hydroxyles) ou des H^+ (protons) pour former des silanols ($SiOH$) ayant un comportement acide (SiO^-/H^+). Les argiles acquièrent alors une charge négative supplémentaire. Par contre la dissociation des silanols augmente avec le pH. **D'où le comportement des argiles varient avec le pH.** De même la présence des oxydes et d'oxydohydroxydes métalliques possèdent des charges variables également dépendantes du pH.

1.4 - LA MATIERE ORGANIQUE

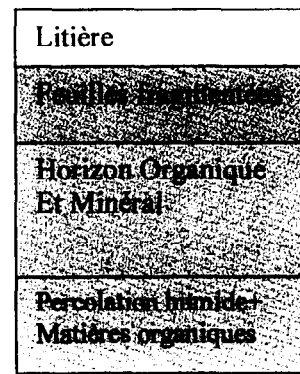
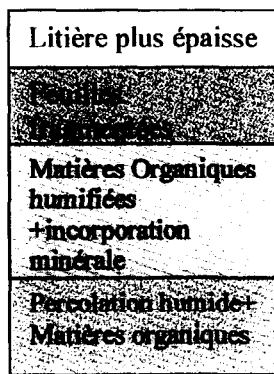
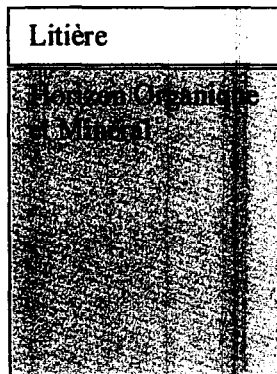
Les matières organiques génératrices d'humus sont à 95% constitués de substances végétaux. Il existe dans le sol une matière organique fraîche ou incomplètement décomposée non liée aux argiles, et des substances humiques souvent liées aux argiles. L'étude des substances humiques nécessite l'élimination de la matière libre et la mise en œuvre de procédés d'extraction.

1.4.1 – Propriétés de la matières organiques

La matières organiques possèdent aussi des charges variables qui sont non négligeables. Ces charges variables proviennent :

- ⇒ des fonctions acides qui sont sous forme d'acides aminés.
- ⇒ des fonctions basiques

On distingue trois couches MULL , MODER, MOR



1.5 - LES SOLS ACIDES

Les sols acides sont définis par un faible taux de saturation (c'est le rapport de la somme des bases échangeables sur la capacité d'échange). Les phénomènes provoquant les acidités du sol sont dus :

- * Par l'épuisement des cations par les plantes.
- * Par acidification (acides organiques)
- * Par lixiviation ou par lessivage
- * Par lixiviation des nitrates.

La conséquence : On observe une **PERTE DE FERTILITE ET ERODIBILITE**

On définit trois sortes d'acidité :

- ▲ Une *acidité libre* qui est due à la concentration en ions H^+ dans la solution du sol.
- ▲ Une *acidité d'échange* provenant des ions H^+ fixés sur le complexe absorbant et que l'on peut mettre en évidence en chassant les ions H^+ du complexe à l'aide d'une solution d'un sel de base forte (KCl).
- ▲ Une *acidité potentielle* qui comprend, outre l'acidité d'échange l'ensemble des fonctions acides du sol qui ne sont pas toutes totalement ionisées (acides faibles minéraux et organiques). Elle est mesurée par neutralisation par une solution de base (NaOH).

ACTIVITE

Les études actuellement entreprises au le laboratoire des sols acides sont réalisées sur des échantillons de sols différenciés par leur propriétés physico-chimique (minéraux, distribution des argiles et des oxydes de fer et aluminium). Des travaux ont été préalablement effectués au niveau:

- Du pouvoir tampon du sol
- Du point d'effet des sels nuls (PESN) : C'est le pH auquel il n'y a pas de modification du nombre de charges protoniques quelque soit la force ionique de la solution du sol.
- Du pH_0 : C'est le pH auquel la somme des charges positives et négatives s'annulent.
- De la variation de capacité d'échange en fonction du pH.

Le laboratoire oriente ses recherches sur les variations de sélectivité d'échange en fonction du pH, en relation avec les apports de chaux pratiqués pour la restauration des sols acides.

Parallèlement le laboratoire essaye d'apprécier la quantité et l'intensité du potassium disponible dans le sol pour permettre à la plante de prélever dans la solution du sol, les éléments en quantité nécessaire à son développement. *cd.*

Les travaux sont en cours d'étude, l'une reprenant la méthode de Beckett [15.2 et annexe 6] et l'autre méthode qui en est inspirée mais la force ionique de la solution électrolyte constante.

D'après SCHOFFIELD, le rapport des cations adsorbés et des cations en solution est constant.

$$[K^+] (\sqrt{Ca^{2+}}) / [\sqrt{Ca^{2+}}] (K^+)$$

Beckett entre autre s'est inspiré de cette loi pour apprécier la variation du potassium échangeables en fonction du rapport d'activité AR^k du potassium dans le système binaire calcium/ potassium. Il constate que le magnésium n'affecte pas le rapport d'activité AR^k (le calcium et le magnésium peuvent être assimilés dans le calcul d'activité).

Beckett définit à partir de ces courbes le rapport Q/I qui est caractéristique du sol sachant que:

Q représente une variation de potassium échangeable (ΔK) en $cmolc.Kg^{-1}$.

I est une intensité représentant le rapport d'activité du potassium (AR^k) dans la solution du sol.

Le rapport Q/I est plus couramment appeler PBC^k (Potential Buffering Capacity) qui est "la capacité potentiel à adsorber ou à désorber du potassium ". Ce paramètre est une caractéristique du sol pour prédire les amendements pour éviter "les carences".

Démarche pour tracer la variation de potassium échangeable en fonction du rapport d'activité AR^k :

En première partie, on détermine les coefficients d'activité des espèces présentes grâce à l'équation de Debye-Huckel pour pouvoir par la suite atteindre les activités.

L'équation de Debye-Huckel permet d'estimer le coefficient d'activité f_k des ions en solution. Le coefficient d'activité f_k est défini par :

$$-\log f_k = \frac{A \cdot (z_k)^2 \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \sqrt{I}} \quad [1]$$

$$I = 1/2 \sum_k C_k \cdot Z_k^2$$

A et B sont des constantes dépendantes de la température. D'où à 25 °C, $A = 0.51 \text{ (mol/l)}^{-0.5}$ et $B = 0.33 \text{ \AA}^{-1} \text{ mol}^{-0.5} \text{ l}^{0.5}$

a est un paramètre ionique relatif à la dimension, qui est le diamètre de l'ion solvaté ; $3 \text{ \AA} \leq a \leq 11 \text{ \AA}$. Dans notre cas à 25 °C, a est égal à 3 Å.

D'où la formule [1] peut se simplifier : $-\log f_k = A \cdot (z_k)^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$

Connaissant le coefficient d'activité f_k , nous pouvons déterminer les activités des espèces. L'activité a_k est définie par : $a_k = f_k \cdot C_k$ (C_k étant la concentration dans la solution du sol en mol.L^{-1} de l'espèce considérée).

Maintenant ayant toutes les données nécessaires, le rapport d'activité AR^k peut être apprécié de la façon suivante :

$$AR^k = a_k / \sqrt{(a_{Mg} + a_{Ca})}$$

Et ΔK (cmolc.Kg^{-1}) étant la différence entre la quantité de K^+ initiale et la quantité de K^+ dosée. On a tous les éléments pour tracer la courbe ΔK en fonction de AR^k et de déterminer la pente de la courbe (PBC^k).

MATERIELS & METHODES

2- MATERIELS

2-1° LE SOL :

Le sol testé (DM11) a été prélevé à une profondeur de 0–10 cm dans un horizon de surface d'un sol ferrallitique, désaturé dans la Vallée du NIARI au CONGO.

Le sol est constitué de :

- ⇒ 60% d'argile (essentiellement de Kaolinite)
- ⇒ 15% des oxydes (principalement de la goethite FeO.OH)
- ⇒ 30 g. Kg^{-1} Matières Organiques
- ⇒ 18 g. Kg^{-1} de Carbone total
- ⇒ 1.3 g. Kg^{-1} d'azote total
- ⇒ des oxydes libres :
 - 0,8 g. Kg^{-1} Al_2O_3
 - 0,3 g. Kg^{-1} de Fe_2O_3
- ⇒ pH H_2O (1/2.5) = 4.4
- ⇒ pH KCl (1/2.5 KCL M) = 3.9
- ⇒ Capacité d'échangeable cationique = 5.1 $\text{cmol}_c.\text{Kg}^{-1}$
- ⇒ 3.31 $\text{cmol}_c.\text{Kg}^{-1}$ en Calcium échangeable
- ⇒ 0.38 $\text{cmol}_c.\text{Kg}^{-1}$ en Magnésium
- ⇒ 0.16 $\text{cmol}_c.\text{Kg}^{-1}$ en potassium
- ⇒ La somme des bases échangeables est de 3.85 $\text{cmol}_c.\text{Kg}^{-1}$
- ⇒ Le taux de saturation est de 75%
- ⇒ 1.1 $\text{cmol}_c.\text{Kg}^{-1}$ Aluminium échangeable
- ⇒ 1.2 $\text{cmol}_c.\text{Kg}^{-1}$ de manganèse échangeable
- ⇒ Le pouvoir tampon (Cf graphique1 et annexe 1)
- ⇒ La capacité d'échange cationique (Cf Graphique2 et annexe 2)

2.2 – Appareils

- Titrimère-pHmètre (référence TT- processeur 2 : annexe 3)
- Spectromètre d'absorption atomique (référence SPECTRA : annexe 4)

3 - METHODES

3.1 - ECHANTILLONNAGE

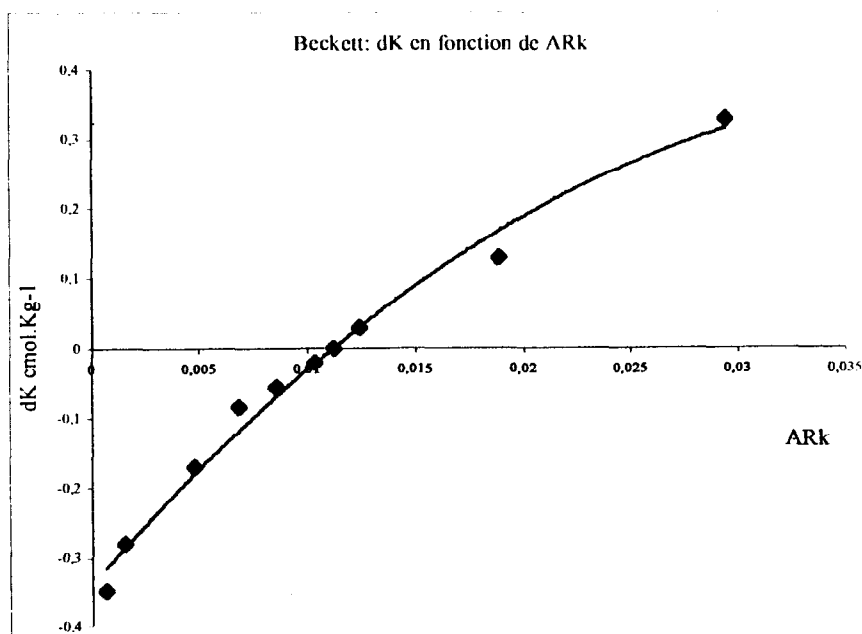
Méthode pour peser un sol

Le sol est préalablement séché à l'air et tamisé à 2 mm. Dans un plateau émaillé, on étale le sol sur toute sa surface. Et on homogénéise à la spatule en évitant la perte des fines particules. Ensuite, on prélève le sol par petites fractions en différents endroits du plateau (on peut soit suivre les diagonales soit les médianes du rectangle formés par les bords du plateau). de façon à obtenir un prélèvement représentatif de l'échantillon initial.

On effectue une mesure d'humidité pour exprimer les résultats obtenus par rapport au sol séché à 105 °C. (Cf annexe 5)

3.2 - METHODE DE BECKETT

D'après l'article [15.II], nous avons repris l'expérience réalisé par Beckett (Cf annexe 6). Cette expérience consiste à établir la courbe du rapport AR^k (rapport d'activité) en fonction de ΔK . Elle nous renseignera sur la capacité de potentielle du sol à adsorber ou à désorber le K^+ à une valeur de rapport AR^k donnée : PBC^k (cf graph 3). Le PBC^k représente la pente de la courbe



Graph 3

Rapport d'activité : $AR_k = a_k / \sqrt{(a_{Ca} + a_{Mg})}$

La pente de la courbe $PBC^k = d\Delta K / d AR_k$

$\Delta K \geq 0$ Adsorption de potassium

$\Delta K \leq 0$ Désorption de potassium

3.2.1 - Mode opératoire pour la méthode Beckett : [annexe 7]

2 g de sol DM11 sont mis en suspension dans 20 ml d'électrolyte de concentration variable en potassium (0 à 6 mmol.L⁻¹) et en calcium (7 à 34 mmol.L⁻¹). La suspension est mise en équilibre à 25°C pendant 2 et 7 jours. Lorsque le temps d'incubation est atteint, on mesure le pH de la solution surnageante (Cf technique phmétrique) à l'aide du titrimètre pour chaque échantillon. Ensuite, la suspension est centrifugée pendant 5 nm à 2000G. La solution surnageante est récupérée puis filtrée sur une membrane d'acétate de cellulose (ayant des pores de 0.2 µm). Les concentrations des cations (K; Mg; Ca) sont mesurés en spectrométrie de flamme et les chlorures sont dosés en titrimétrie.

Nous utilisons pour toutes les manipulations une eau de conductivité de 18 MΩ. cm⁻¹.

3.3 - Méthode à force ionique constante (annexe 8)

Mode opératoire

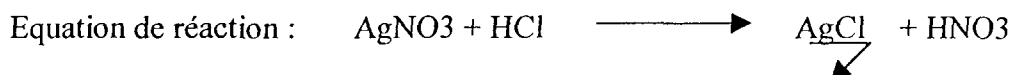
2 g de sol DM11 sont mis en suspension dans 10 ml de solution 'lectrolyte mixte de potassium et de calcium pour une force ionique constante (6 mmol.L⁻¹). La suspension est mise en équilibre à 25°C pendant 2 et 7 jours. Lorsque le temps d'incubation est atteint, on mesure le pH de la solution surnageante (Cf technique phmétrique) à l'aide du titrimètre pour chaque échantillon. Ensuite, la suspension est centrifugée pendant 5 nm à 2000G. La solution surnageante est récupérée puis filtrée sur une membrane d'acétate de cellulose (ayant des pores de 0.2 µm). Les concentrations des cations (K; Mg; Ca) sont mesurés en spectrométrie de flamme et les chlorures sont dosés en titrimétrie.

Cette méthode sera testée après addition de chaux et d'acide pour faire varier le pH. Toutefois cette ajout va modifier la force ionique pour se rapprocher des conditions au champs.

3-4 - Méthode de dosages

3.4.1- Etalonnage de la solution de nitrate d'argent à 0.002mol.L⁻¹ par une solution d'acide chlorhydrique à 0.01mol.L⁻¹.

On étalonne une solution d'AgNO₃ par HCl par précipitation de ^{chlorure} nitrate d'argent (Blanc).

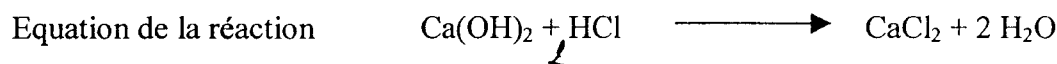


Mode opératoire

Introduire 1 ml de HCl 0.01 mol.L⁻¹ dans un vase à titration et y ajouter 1 ml de HNO₃ à ¼ mol.L⁻¹ (pour être dans la zone de pH où il y a précipitation de chlorure d'argent). Il reste plus qu'à titrer avec le nitrate d'argent (on se fixe une descende de burette de 4 ml).

Handwritten notes:
HNO₃ ¼
3 vol H₂O
1 vol HNO₃ conc.

3.4.2 - Etalonnage de la solution de chaux par une solution d'acide chlorhydrique à 0.1 mol.L⁻¹.

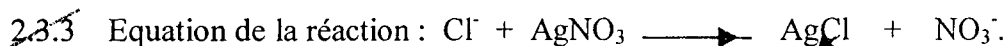


Mode opératoire

Introduire 1 ml de HCl 0.1 mol.L⁻¹ dans un vase à titration). Il reste plus qu'à titrer avec le nitrate d'argent (on se fixe une descente de burette de 4 ml).

chaux

3.4.3- Dosage des chlorures par une solution de nitrate d'argent



Mode opératoire :

Introduire le volume de solution de sol nécessaire pour une descente de burette de 4 ml et y ajouter 1 ml de HNO₃ à $\frac{1}{4}$ ~~mol.L⁻¹~~ (pour être dans la zone de pH où il y a précipitation de chlorure d'argent).

3.5 - SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET EMISSION
[ANNEXE 4]

Les concentrations de Ca²⁺, K⁺ et de Mg²⁺ dans le sol sera dosées par spectrométrie de flamme suivant ces conditions :

- ✓ gaz utilisé est un mélange d'air/acétylène.
- ✓ Hauteur de brûleur est de 15 mm.
- ✓ débit d' acétylène est de 1,6 L. nm⁻¹ . *mm⁻¹*

Le tracé des courbes d'étalonnage :

- ⇒ Pour le calcium se fait pour une gamme d'étalon allant de 5 ;10 ;15 ; 20 mg.L⁻¹.
- ⇒ Pour le Magnésium et le potassium se fait pour une gamme d'étalon allant de 2.5 ;5 ;7.5 ;10 mg.L⁻¹. Et le potassium est dosé en émission.

Eléments	Longueurs d'ondes (nm)	<u>mode spectrométrie choisie</u>	gamme étalon mg.l-1
Ca ²⁺	422.7	absorbance F: air/ acétylène	20
Mg ²⁺	285.2	absorbance F: air/ acétylène	10
K ⁺	766.5	émission F: air / acétylène	10

3.6 - TITRIMETRE [annexe 3]

Le titrimètre a divers fonctions tels que :

- ✓ Etalonnage de AgNO_3 par une solution de HCl à 0.01 mol.L^{-1} .
 - ✓ Etalonnage de la chaux par une solution de HCl à 0.1 mol.L^{-1} .
 - ✓ Le dosage des Cl^- par une solution d' AgNO_3 $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- } par potentiométrie directe

✓ Ajout de la chaux Ca(OH)_2 car cette solution au contact de l'air (CO_2), il y a formation de calcaire CaCO_3 qui précipite, pour éviter cela on piège le carbone dans une solution de soude.

- ✓ mesure de pHmétrie

3.7 - MESURE DE PH [annexe 3].

La mesure du pH est réalisée à l'aide une électrode de jonction saturée au KCl à 3 mol.L^{-1} pour la méthode de Beckett et une micro-électrode de verre pour la méthode LCSC.

L'électrode est plongée dans la solution surnageante du sol :Beckett
dans la solution surnageante et dans le sol : LCSC.

4. Résultats et Discussions

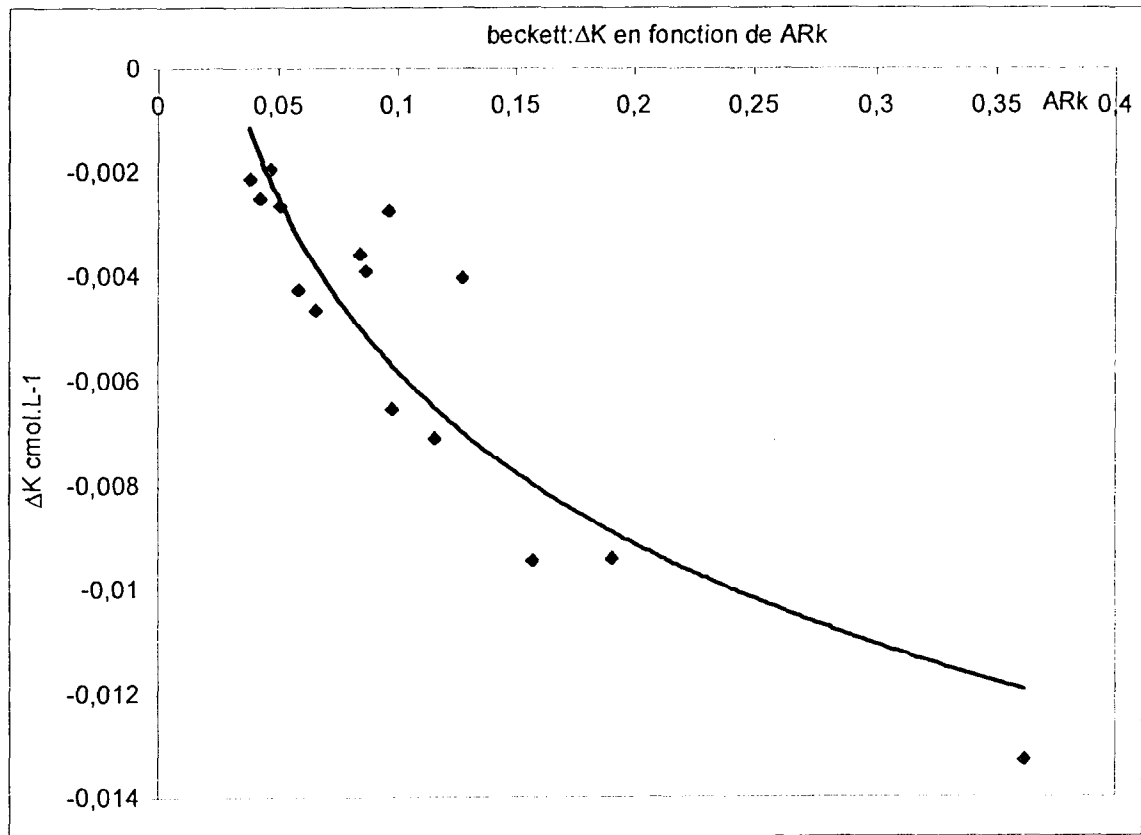
4.1- Résultats de la méthode de Beckett [détails voir annexe 7]

Pour la méthode de Beckett, nous avons eu un problème. Lors de la mesure du pH dans la solution du sol, l'électrode utilisée est une électrode de verre à double jonction saturée par une solution de KCl 3M; cette électrode a diffusé plus d' ions chlorures et d' ions potassium que la valeur estimée (La diffusion est proche d'une électrode à diaphragme). Ce phénomène de diffusion a faussé les mesures.

Ici, ΔK est négatif car la quantité de potassium mesurée au spectromètre est supérieur à la quantité de potassium ajoutée. On obtient la courbe (cf graphique 3) suivante :

graphique 3

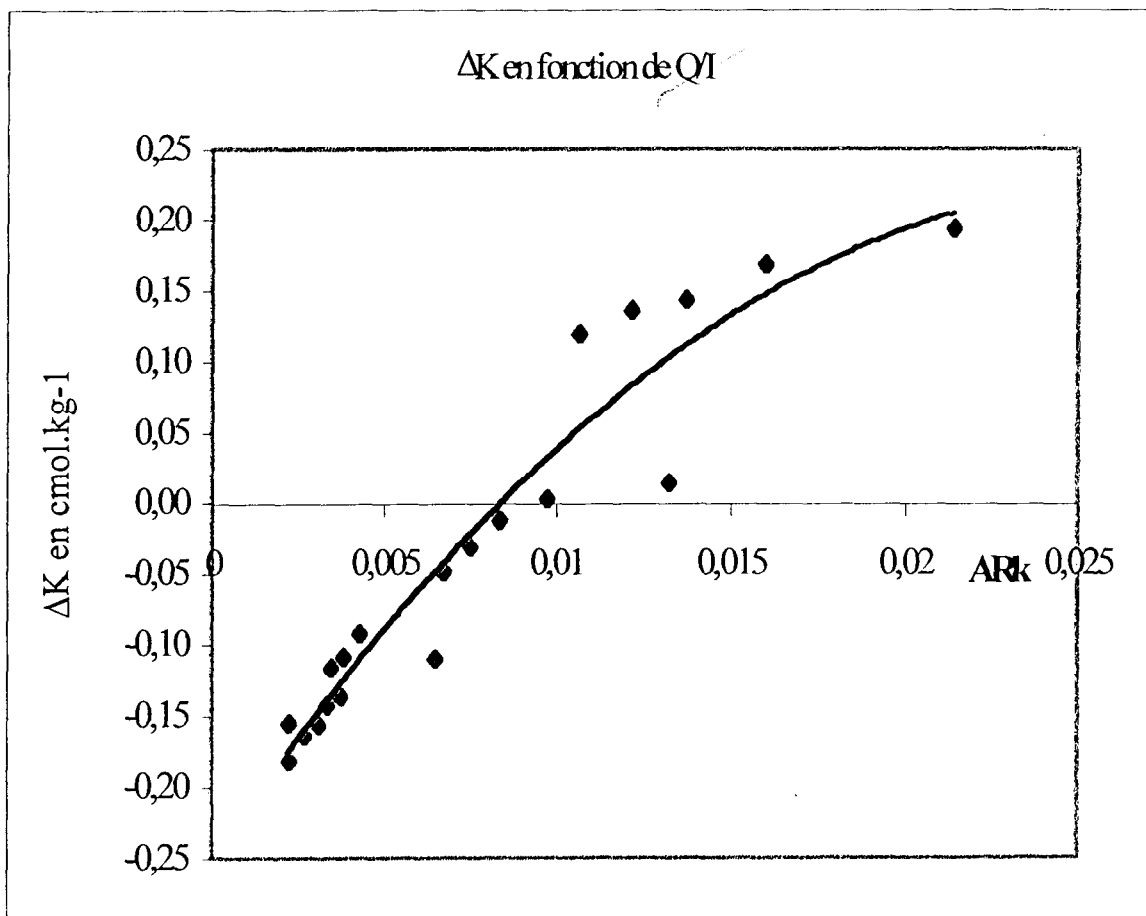
les suspensions sont en équilibre pendant 7 jours



Nous recommençons la manipulation précédente de façon identique sauf que le pH va être mesuré avec une micro-électrode de verre. La courbe (graphique 4) obtenue est la suivante:

graphique4

les suspensions sont en équilibre pendant 7 jours



Conclusion:

On constate que les points sont regroupés par série de 5. Ce regroupement peut être lié à l'ordre d'addition des réactifs.

Par hypothèse, cette courbe est tracée suivant une équation polynomiale d'ordre 2 car celle-ci qui se rapproche le plus de la distribution des points. A partir de l'équation de la courbe nous pouvons déterminer le PBC^K.

L'équation de la courbe $Y = -658.92 X^2 + 35.285 X - 0.2485$

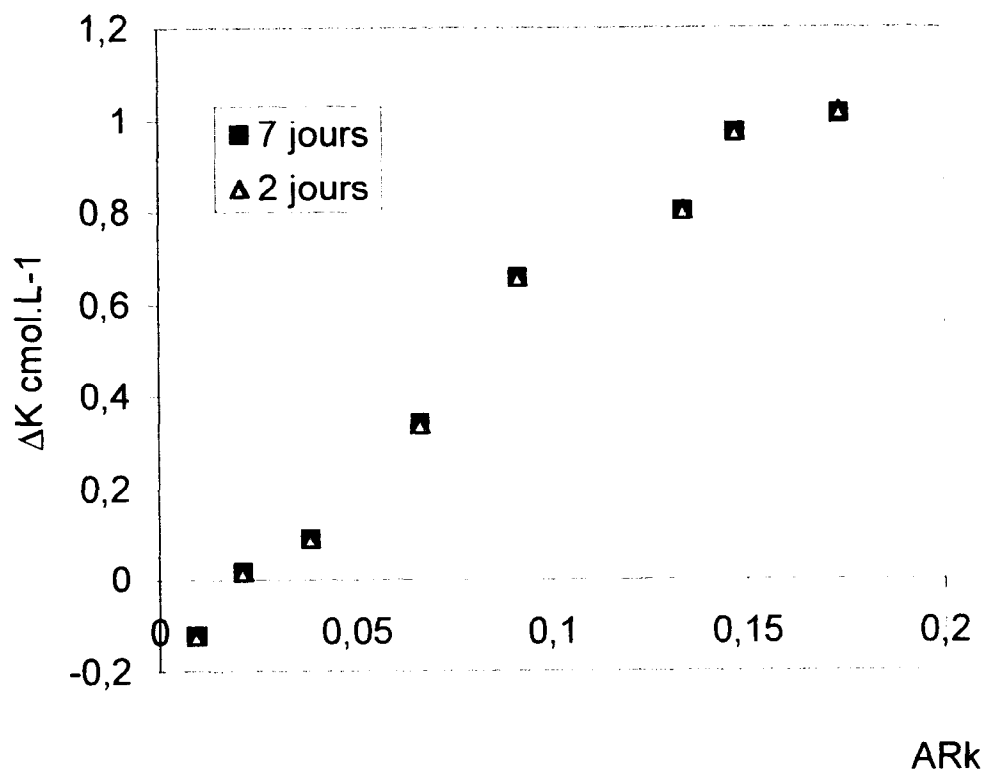
la pente est de type $2ax + b$ qui sera une caractéristique du sol $(-1317.84X + 35.285)$.

La loi de Beckett est bien vérifiée. A partir de là, nous pouvons recommencer la manipulation en fixant un paramètre (la force ionique).

4.2 - Méthode à force ionique constante (voir détails annexe 8)

4.2.1 - A pH du sol

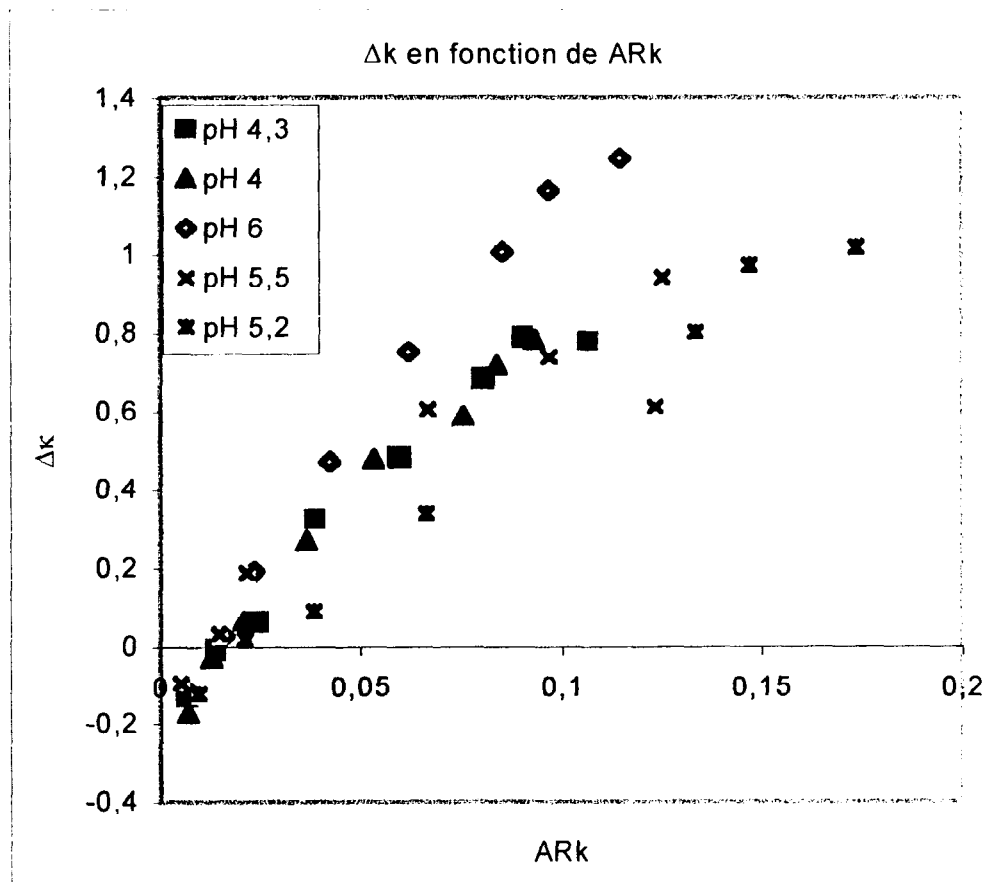
Pour cette méthode, nous avons réalisé la manipulation pour 2 et 7 jours. Nous avons mesuré le pH du sol qui est de 5.2 .



graphique 5 : ΔK en fonction de ARk

A première vue, nous pouvons constater qu'il n'y a pas d'influence entre une mise à l'équilibre de 2 jours et une mise en équilibre de 7 jours Mais cette affirmation devrait être vérifiée par plusieurs répétitions de la manipulation et suivie par une étude statistique.

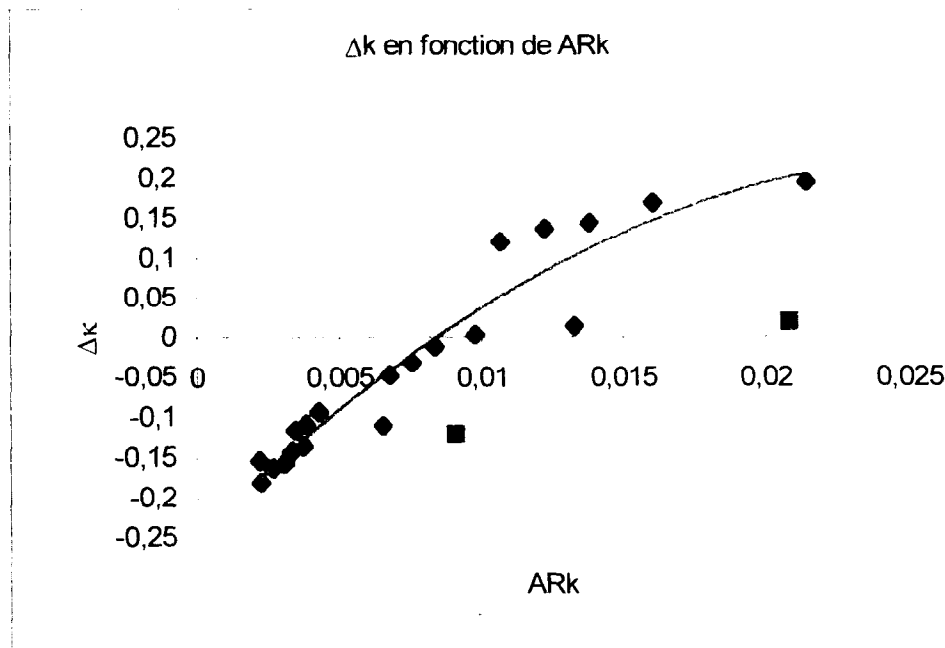
4.2.2 - Comparaison des courbes ΔK en fonction du ARk à différents pH



Il semble que pour une valeur de ARk donnée, le ΔK est nul quel que soit le pH. Par contre, nous avons certainement un problème du point de vue méthodologique car on ne distingue par d'influence du pH sur ces courbes c'est à dire qu'on n'a pas une croissance ou une décroissance distincte en fonction du pH.

Pour l'instant, nous ne pouvons pas conclure car il faudrait effectuer d'autres répétitions de cette manipulation pour confirmer ce résultat (Sachant qu'une manipulation dure 7 jours pour un pH donné et on a 5 pH)

4.3 - Comparaison entre la méthode Beckett et la méthode à force ionique constante



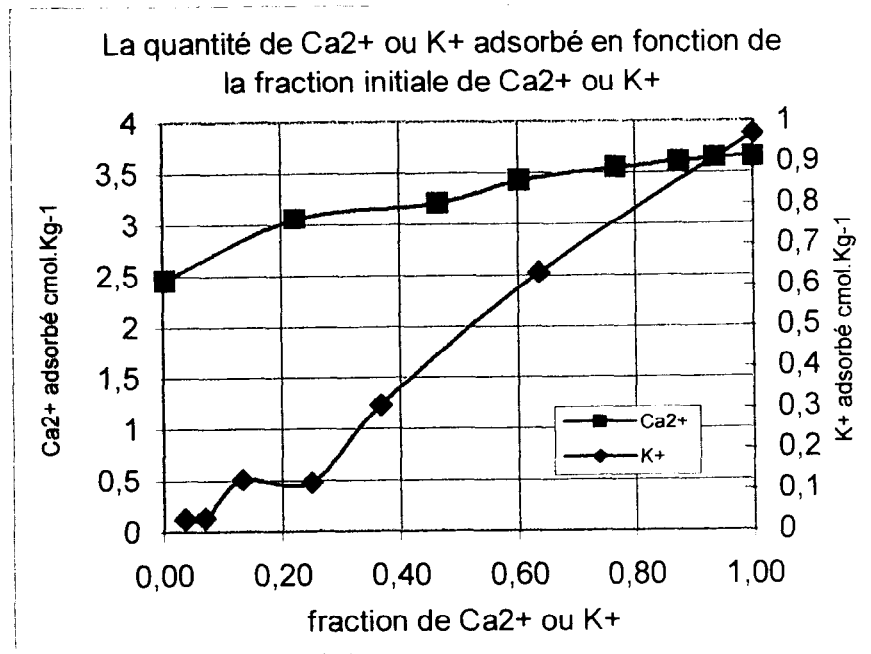
- Beckett à pH du sol (5)
- méthode à force ionique constante à pH du sol (5.2)

Nous semblerai que soit la force ionique soit le pH ou les deux paramètres ont une influence sur les variations de la courbe (pente). Il faudrait pour cela tracer ces courbes en 3 dimensions pour pouvoir conclure.

4.3 - Variation de potassium et de calcium dans la solution du sol à l'équilibre

Pour avoir une idée de la variation du potassium et du calcium dans la solution du sol à l'équilibre, nous allons tracer un diagramme du potassium adsorbé en fonction de sa fraction molaire en potassium ou en calcium.

Graphique 6: méthode à force ionique constante à pH du sol



Nous pouvons conclure que lorsque la fraction molaire initiale en calcium augment. on observe une diminution de la quantité de potassium adsorbée.

Conclusion Générale

Le but des travaux était de mettre en place une méthode pour prédire les amendements en évitant des carences à la plante. Nous avons conduit cette étude méthodologique en se basant sur les travaux de Beckett.

A l'heure actuelle, nous n'avons pas assez d'éléments pour pouvoir conclure sur cette étude méthodologique, ceci est valable pour les deux méthodes.

Il faudrait refaire d'autres manipulations pour confirmer les premiers résultats exposés dans cet ouvrage (au moins quatre répétitions) dans l'objectif d'effectuer une étude statistique par la suite (car les erreurs de manipulation et les erreurs techniques ne sont pas exclues). Ou sinon, il faudrait revoir les méthodes utilisées.

Ceci n'a pas pu être réalisé car ces manipulations sont longues : la mise en équilibre des suspensions dure 7 jours et il faut au moins deux pour analyser les éléments (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^-).

Quoi ?

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SOIL CHEMISTRY. A. BASIC ELEMENTS: G.H. Bolt and M.G.M. Bruggenwert; première édition 1976. Chapitre 2 p:13 à 20.
- [2] PEDOLOGIE, Constituants et propriétés du sol. M.BONNEAU et B. SOUCHIER deuxième édition Masson 1994 (tome2). Chapitre
- [3] ANALYSE CHIMIQUE, Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. F. ROUESSAC et A. ROUSSAC 2^{ième} édition Masson 1994. Chapitre 15 p: 207 à 223.
- [4] LES BASES physiques, chimiques et minéralogiques DE LA SCIENCE DU SOL. H. CHAMAYOU et J.P. LEGROS. Chapitre
- [5] PRINCIPALES OF SOIL CHEMISTRY, Books in soils and the Environment.Kim H. Tan (the University of Georgia College of Agriculture Athens, Georgia). Chapitre
- [6] SOILS WITH VARIABLE CHARGE. Edited by B.K.G. THENG Soil Bureau, Department of Scientific and Industrial Research, Lowet Hutt. 1980. Chapitre
- [7] SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE applications à l'analyse chimique 2^{ième} édition Masson 1979 (tome 1). Chapitre
- [8] SOIL ACIDITY AND LIMING. Edited by Fred ADAMS (2^{ième} édition). Gromomiy No 12. Chapitre
- [9] CHEMISTRY OF VARIABLE CHARGE SOILS. Edited by T.R. YU New York Oxford university Press 1997. Chapitre
- [10] SOIL PHYSICAL CHEMISTRY.Editor L.Donald Sparks, Ph.D. (Associate Professor of Soil Chemistry Department of Plant Science University of Delaware) Chapitre 2 p:56 à 65.
- [11] POTASSIUM-AMMONIUM-CALCIUM QUANTITY/INTENSITY STUDIES IN THE BINARY AND TERNARY MODES IN TWO SOILS OF MICACEOUS MINERALOGY OF NORTHERN GREECE. N.Barbayiannis, V.P. Evangelou, and V.C. Kermidas. October 1996 Vol.161,No.10 Printed in U.S.A.
- [12] EVALUATION OF POTASSIUM QUANTITY/INTENSITY RELATIONSHIPS BY A COMPUTER MODEL EMPLOYING THE GAPON EQUATION. V.P. Evangelou and A.D. Karathanasis Vol.50,1986.
- [13] THESE: CONSTITUANTS ET PROPRIETES DE SURFACE DES SOLS DERIVES DE PYROCLASTES BASALTIQUES DU CAMEROUN OCCIDENTAL. APPROCHE GENETIQUE DE LEUR FERTILITE. Nov. 1988
- [14] THESE: PROPRIETES D'ECHANGE IONIQUE DES SOLS FERRALLITIQUES ARGILEUX DE LA VALLEE DU NIARI ET SABLEUX DU PLATEAU DE MBE-BATEKE AU CONGO. Application à la correction de leur acidité. Mathurin-Yves DJONDO.1995

[15] STUDIES ON SOIL POTASSIUM.

-I- Confirmation of the ratio law: measurement of potassium potential P.H.T. BECKETT, Soil Science Laboratory Oxford University .Journal of Soil Science, Vol. 15, No 1,1964 p: 1 à 8.

-II- The immediate Q/I relations of labile potassium in the soil P.H.T. BECKETT, Soil Science Laboratory Oxford University .Journal of Soil Science, Vol. 15, No 1,1964 p: 9 à 24.

-III- Cation activity ratios in acid Nigerian soils.P.B. TINKER (West African Institute For Oil Palm Research, Benin, Nigeria). Journal of Soil Science, Vol. 15, No 1,1964 p: 25 à 34.

-IV- Equilibrium cation activity ratios and responses to potassium fertilizer of nigerian oil palms. P.B. TINKER (West African Institute For Oil Palm Research, Benin, Nigeria). Journal of Soil Science, Vol. 15, No 1,1964 p: 35 à 41.

[16] CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPLEXE ABSORBANT DES SOLS ACIDES A CHARGES MIXTES. Application aux Andosols du VELAY. P.ESPICAU. Nov. 1986.

[17] LES METHODES D'ANALYSE, analyses de sols Tome 1. JEAN PETARD. Orstom 1993 p 7

ANNEXE 1

Le pouvoir tampon

POUVOIR TAMPON

1. PRINCIPE

Cette méthode consiste à mesurer le pH d'une suspension de sol après addition d'une quantité connue de chaux ou d'acide. La force ionique de l'électrolyte utilisée est voisine de celle de la solution du sol.

2. APPAREILS

- pHmètre.
- Distributeur / diluteur.
- Agitateur va et vient.
- Enceinte thermostatée à 25 °C.

3. REACTIFS

- Solution de chlorure de calcium 0.004 mol L⁻¹.
- Solution de calcium hydroxyde environ 0.02 mol L⁻¹.
Conserver et utiliser la solution à l'abri de l'air. Vérifier le titre avant chaque nouvelle série de mesure.
- Solution d'acide chlorhydrique 0.1 mol L⁻¹.

4. MODE OPERATOIRE

1. Peser 2.00 g (± 0.01 g) de sol dans des tubes de centrifugeuse de 50 ml.
2. Ajouter dans chaque tube, en suivant le tableau ci-dessous (respecter l'ordre d'addition des réactifs : CaCl₂ 0.004 mol L⁻¹, Ca(OH)₂ 0.02 mol L⁻¹ ou HCl 0.1 mol L⁻¹) puis H₂O.

N° série	CaCl ₂	HCl	Ca(OH) ₂	H ₂ O	Volume total	H ⁺ /OH ⁻	Ca ²⁺	Cl ⁻	force ionique
	0.004	0.1	0.02				mmol, L ⁻¹		
	mol L ⁻¹								i 10 ⁻³
	ml								
1	5	2.000		3.000	10	20.00	4.00	24.00	26
2	5	1.500		3.500	10	15.00	4.00	19.00	21
3	5	1.000		4.000	10	10.00	4.00	14.00	16
4	5	0.750		4.250	10	7.50	4.00	11.50	14
5	5	0.500		4.500	10	5.00	4.00	9.00	11
6	5	0.375		4.625	10	3.75	4.00	7.75	10
7	5	0.200		4.800	10	2.00	4.00	6.00	8
8	5	0.000	0.000	5.000	10	0.00	4.00	4.00	6
9	5		0.500	4.500	10	2.00	6.00	4.00	9
10	5		1.000	4.000	10	4.00	8.00	4.00	12
11	5		1.500	3.500	10	6.00	10.00	4.00	15
12	5		2.500	2.500	10	10.00	14.00	4.00	21

Note : Le tableau ci-dessus est donné à titre d'exemple, les quantités d'acide ou de chaux doivent être adaptées à chaque échantillon de sol.

La force ionique de la solution est définie : $i = \frac{1}{2} \sum c_i * z_i^2$

c_i est la concentration en mol L⁻¹ et z_i est la charge de l'élément i ,

9. Ajouter 250 µl de chloroforme.
10. Agiter pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur.
11. Laisser en contact pendant six jours dans un bain-marie (ou dans une enceinte climatique à 25 °C) et agiter manuellement trois fois par jour.
12. Mesurer le pH de chaque échantillon le septième jour.

5. CALCUL

Tracer la courbe H⁺/OH⁻ ajouté en fonction du pH.

6. BIBLIOGRAPHIE

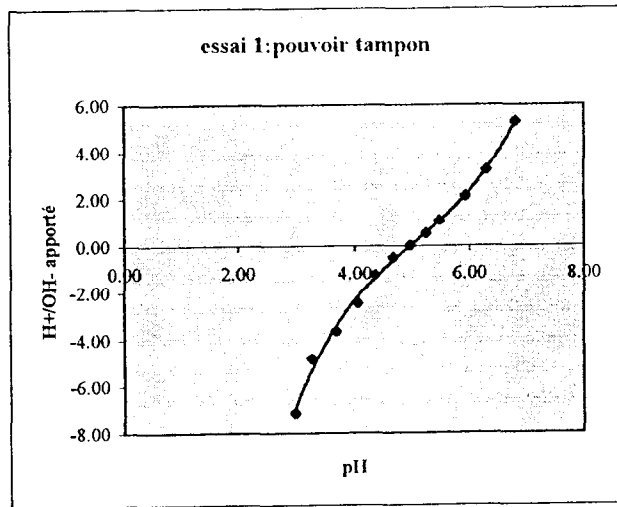
- Aitken R. 1994. A standardised procedure for determination of pH buffer capacity. LWRRDC Acidification Projects. Dept. of Agr. multigraphié 3p.
- Gillman G.P. and L.C. Bell. 1978. Soil Solution Studies on Weathered Soils from Tropical North Queensland. Aust. J. Soil. Res. 1978, 16: 67-77.

ANNEXE

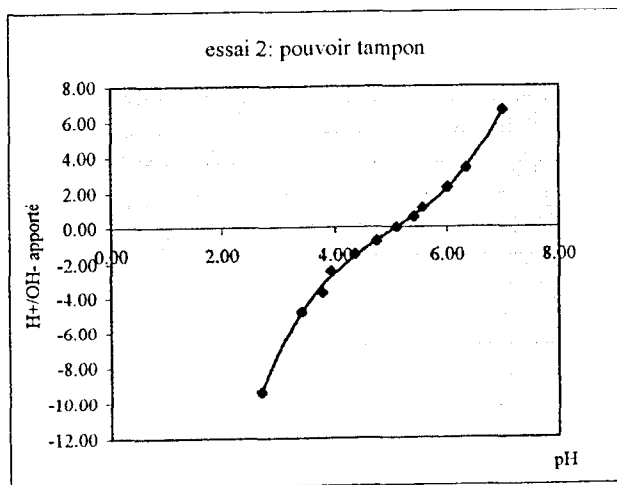
Electrolyte CaCl_2

rapport sol/solution 1/5

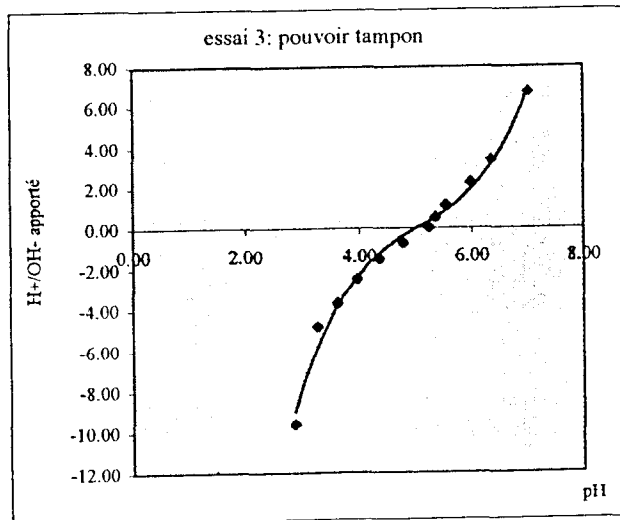
		0.002 M (1)	
		Apporté	
		H^+/OH^-	
		$\text{cmol (e-/p+)}\text{kg}^{-1}$	
	volume	pH_1	
acide	-1.50	2.98	-7.11
	-1.00	3.27	-4.82
	-0.75	3.69	-3.61
	-0.50	4.06	-2.42
	-0.25	4.36	-1.23
	-0.10	4.67	-0.49
	0.00	4.98	0.01
chaux	0.25	5.25	0.55
	0.50	5.48	1.07
	1.00	5.94	2.12
	1.50	6.31	3.22
	2.50	6.80	5.31



		0.002 M (2)	
		Apporté	
		H^+/OH^-	
		$\text{cmol (e-/p+)}\text{kg}^{-1}$	
	volume	pH_2	
acide	-2.00	2.69	-9.36
	-1.00	3.41	-4.81
	-0.75	3.78	-3.70
	-0.50	3.92	-2.47
	-0.30	4.35	-1.49
	-0.15	4.74	-0.75
	0.00	5.10	0.01
chaux	0.25	5.41	0.57
	0.50	5.57	1.14
	1.00	6.01	2.27
	1.50	6.35	3.39
	3.00	6.99	6.68

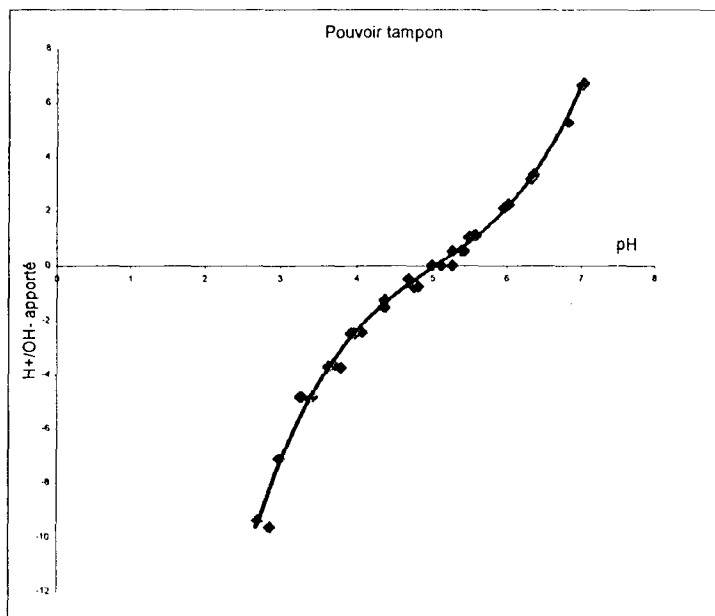


		0.002 M (3)	
		Apporté	
		H^+/OH^-	
		$\text{cmol (e-/p+)}\text{kg}^{-1}$	
	volume	pH_3	
acide	-2.00	2.85	-9.61
	-1.00	3.26	-4.82
	-0.75	3.62	-3.68
	-0.50	3.97	-2.47
	-0.30	4.36	-1.49
	-0.15	4.79	-0.75
	0.00	5.24	0.01
chaux	0.25	5.36	0.57
	0.50	5.55	1.12
	1.00	5.99	2.24
	1.50	6.34	3.37
	3.00	7.02	6.73



pH	Apporté H^+/OH^-
2,69	-9,36
2,854	-9,61
2,98	-7,11
3,257	-4,82
3,27	-4,82
3,41	-4,81
3,615	-3,68
3,69	-3,61
3,78	-3,70
3,92	-2,47
3,965	-2,47
4,06	-2,42
4,35	-1,49
4,359	-1,49
4,36	-1,23
4,67	-0,49
4,74	-0,75
4,787	-0,75
4,98	0,01
5,1	0,01
5,242	0,01
5,25	0,55
5,364	0,57
5,41	0,57
5,48	1,07
5,548	1,12
5,57	1,14
5,94	2,12
5,994	2,24
6,01	2,27
6,31	3,22
6,344	3,4
6,35	3,39
6,8	5,31
6,99	6,68
7,017	6,7

Graphique regroupant les 3 répétitions



ANNEXE 2

La capacité d'échange cationique

CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE ET ANIONIQUE**CEC/AEC = f(pH)****1. PRINCIPE**

Les mesures sont effectuées de façon à se rapprocher le plus possible des conditions du sol au champ.

Cette méthode de détermination de la capacité d'échange consiste à déplacer les cations et les anions échangeables et à saturer les sites d'échange par un électrolyte non tamponné (au pH du sol).

Le sol est mis en suspension dans l'électrolyte index, à une force ionique aussi proche que possible que celle de la solution du sol, en présence de H^+ ou de OH^- pour couvrir une gamme de pH 3 à 7. Le cation et l'anion index sont déplacés par une solution saline de concentration molaire.

La détermination des concentrations du cation et de l'anion index permet le tracer des courbes de capacités d'échange cationiques et anioniques en fonction du pH.

2. APPAREILS

- pHmètre.
- Titrimètre automatique.
- Distributeur / diluteur.
- Agitateur "Vortex".
- Enceinte thermostatée à 25°C.
- Centrifugeuse.
- Spectromètre d'absorption atomique.

3. REACTIFS

- Solution de chlorure de calcium 0.1 mol L⁻¹.
 - Solution de chlorure de calcium 0.002 mol L⁻¹.
 - Solution de chlorure de calcium 0.004 mol L⁻¹.
 - Solution d'hydroxyde de calcium 0.02 mol L⁻¹.
- Conserver et utiliser la solution à l'abri de l'air. Vérifier le titre avant chaque nouvelle série de mesure.
- Solution d'acide chlorydrique 0.1 mol L⁻¹.
 - Solution de nitrate d'ammonium 1 mol L⁻¹.

4. MODE OPERATOIRE

1. Peser 2.00 g (± 0.01 g) de sol dans des tubes de centrifugeuse de 50 ml (préalablement tarés). Noter la masse du sol et du tube : m_1 .
2. Ajouter 20 ml de solution de chlorure de calcium 0.1 mol L⁻¹ et laisser en contact pendant une heure (agiter par intermittence)
3. Centrifuger 5 minutes à 2000 g et éliminer le surnageant.

4. Laver le sol avec 20 ml de solution de chlorure de calcium 0.002 mol L⁻¹ (bien remettre en suspension ; utiliser si nécessaire un agitateur Vortex) et laisser en contact pendant une heure (agiter manuellement par intermittence)
5. Centrifuger 5 minutes à 2000 g et éliminer le surnageant.
6. Répéter l'opération précédente (lavage, centrifugation et élimination du surnageant).
7. Reprendre le sol en suivant le tableau ci-dessous (respecter l'ordre d'addition des réactifs : CaCl₂ 0.004 mol L⁻¹ , Ca(OH)₂) 0.02 mol L⁻¹ ou HCl 0.1 mol L⁻¹) puis H₂O.
8. Ajouter 250 µl de chloroforme.
9. Laisser en contact pendant six jours en agitant manuellement trois fois par jour. Maintenir la température constante (25°C).
10. Mesurer le pH de chaque échantillon le septième jour.
11. Centrifuger à 2000 g pendant 10 minutes et récupérer la solution limpide pour les dosages de Ca⁺⁺, Al³⁺ et Cl⁻.
12. Peser le tube à centrifuger pour déterminer le volume de solution restée piégée. Noter la masse du sol et du tube m₂.
13. Reprendre l'échantillon par 30 ml de solution de nitrate d'ammonium 1 mol L⁻¹, remettre le sol en suspension puis laisser en contact une heure (agiter manuellement une à deux fois).
14. Centrifuger à 2000 g pendant 10 minutes et récupérer la solution limpide dans une fiole jaugée de 100 ml.
15. Répéter deux fois les opérations précédentes (14 et 15).
16. Volumer le contenu de la fiole avec la solution de nitrate d'ammonium 1 mol L⁻¹.
17. Doser Ca⁺⁺, Al³⁺ et Cl⁻ dans la solution.

N° série	CaCl ₂	HCl	Ca(OH) ₂	H ₂ O	Volume total	H ⁺ /OH ⁻	Ca ²⁺	Cl ⁻	force ionique i 10 ⁻³
	mol L ⁻¹						mmol L ⁻¹		
ml									
1	5	2.000		3.000	10	20.00	4.00	24.00	26
2	5	1.500		3.500	10	15.00	4.00	19.00	21
3	5	1.000		4.000	10	10.00	4.00	14.00	16
4	5	0.750		4.250	10	7.50	4.00	11.50	14
5	5	0.500		4.500	10	5.00	4.00	9.00	11
6	5	0.375		4.625	10	3.75	4.00	7.75	10
7	5	0.200		4.800	10	2.00	4.00	6.00	8
8	5	0.000	0.000	5.000	10	0.00	4.00	4.00	6
9	5		0.500	4.500	10	2.00	6.00	4.00	9
10	5		1.000	4.000	10	4.00	8.00	4.00	12
11	5		1.500	3.500	10	6.00	10.00	4.00	15
12	5		2.500	2.500	10	10.00	14.00	4.00	21

Le tableau ci-dessus peut être modifié selon l'échantillon à analyser.

5. CALCULS

Soit : p le poids en g de l'échantillon,

C_{Ca} la concentration en mg L⁻¹ de Ca⁺⁺ mesurée dans la solution d'équilibre.

C_{Cl} " " de Cl⁻ " " "

C_{Al} " " de Al³⁺ " " "

N_{Ca} la concentration en mg L⁻¹ de Ca⁺⁺ mesurée dans la solution de nitrate d'ammonium.

N_{Cl} " " de Cl⁻ " " "

N_{Al} " " de Al³⁺ " " "

M la masse atomique de l'ion considéré.

Z la charge de l'ion considéré.

Dans $m_2 - m_1$ ml de solution d'équilibre, on aura :

$$\text{Ca}^{++} \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1} = \frac{(m_2 - m_1) * C_{Ca} * 1000}{1000 * (M/Z) * 10 * p} \text{ ou } \frac{0.1 * (m_2 - m_1) * C_{Ca}}{(M/Z) * p}$$

on aura de la même manière les concentrations en Cl^- et Al^{3+} .

Dans les 100 ml de la solution de nitrate d'ammonium, on aura :

$$\text{Ca}^{++} \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1} = \frac{N_{Ca} * 100 * 1000}{1000 * (M/Z) * 10 * p}$$

ou :

$$\text{Ca}^{++} \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1} = \frac{10 * N_{Ca}}{(M/Z) * p}$$

La capacité d'échange cationique sera :

$$\text{CEC basique ou CEC}_b \text{ (cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{10 * N_{Ca}}{(M/Z) * p} - \frac{0.1 * (m_2 - m_1) * C_{Ca}}{(M/Z) * p}$$

ou :

$$\text{CEC}_b \text{ (cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{10 * N_{Ca} - 0.1 * (m_2 - m_1) * C_{Ca}}{(M/Z) * p}$$

la capacité d'échange cationique totale $\text{CEC}_t = \text{CEC}_b + \text{CEC}_{(\text{Al}^{3+})}$

$$\text{CEC}_t \text{ (cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{10 * N_{Ca} - 0.1 * (m_2 - m_1) * C_{Ca}}{(M/Z) * p} + \frac{10 * N_{Al} - 0.1 * (m_2 - m_1) * C_{Al}}{(M/Z) * p}$$

La capacité d'échange anionique AEC sera :

$$\text{AEC (cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{10 * N_{Cl} - 0.1 * (m_2 - m_1) * C_{Cl}}{(M/Z) * p}$$

Tracer les courbes CEC_b , CEC_t et AEC en fonction des valeurs de pH mesurées.

6. BIBLIOGRAPHIE

- Gillman G. P. et M. E. Sumner. 1987. Surface Charge Characterization and Soil Solution Composition of Four Soils from the Southern Piedmont in Georgia. *Soil Sc. Soc. Am. J.* 51: 589-594.
- Gillman G.P. 1984. Using Variable Charge Characteristics to Understand the Exchangeable Cation Status of Oxic Soils. *Aust. J. Soil. Res.* 1984, 22: 71-80.
- Marcano-Martinez E. et M.B. McBride. 1989. Comparison of the Titration and Ion Adsorption Methods for Surface Charge Measurement in Oxisols. *Soil Sc. Soc. Am. J.* 53: 1040-1045.
- Gillman G.P. 1991. The Chemical Properties of Acid soils with Emphasis on Soils of the Humid Tropics. Plant-soil interactions at low pH. R.J. Wright (ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands. 3-14.

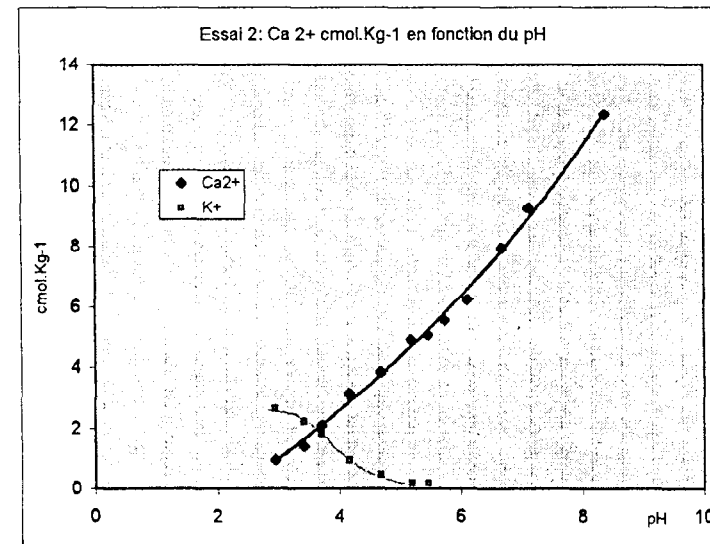
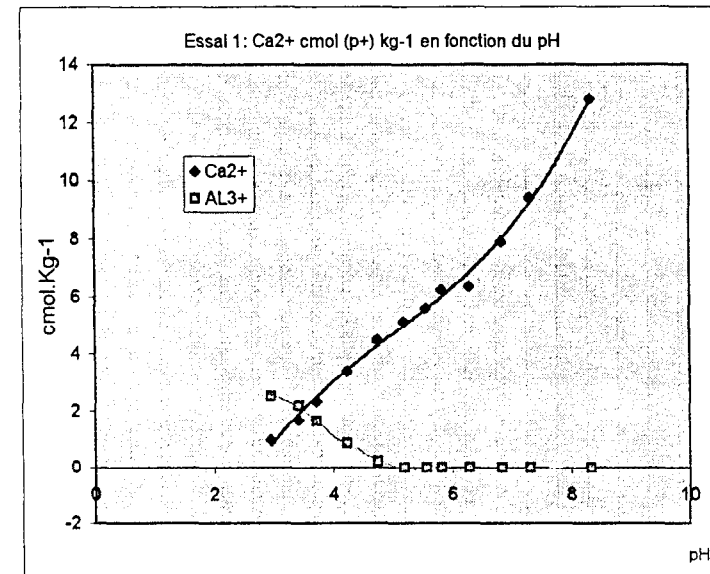
ANNEXE

Détermination de la capacité d'échange cationique

pH	Titre Ca(OH)_2		Titre HCl mol L^{-1}	OH- apporté cmol (e-) kg^{-1}	Ca ²⁺ cmol (p+) kg^{-1}	Cl ⁻ cmol (e-) kg^{-1}	Al ⁺⁺⁺ cmol (p+) kg^{-1}	
	0.01945 mol L^{-1}	0.1 mol L^{-1}						
2.947				1.50	-6.652	0.979	-0.067	2.513
3.415				1.00	-4.622	1.669	-0.020	2.164
3.715				0.75	-3.560	2.330	-0.024	1.634
4.231				0.40	-1.934	3.385	0.032	0.856
4.748				0.20	-0.969	4.472	0.015	0.234
5.191	0.00			0.00	0.013	5.121	-0.034	0.000
5.569	0.25			0.500	5.610	0.006	0.000	0.000
5.818	0.50			0.982	6.264	0.040	0.000	0.000
6.289	1.00			1.964	6.369	0.024	0.000	0.000
6.833	2.00			3.920	7.899	0.013	0.000	0.000
7.513	3.00			5.898	9.415	0.023	0.000	0.000
8.337	5.00			9.653	12.815	0.018	0.000	0.000

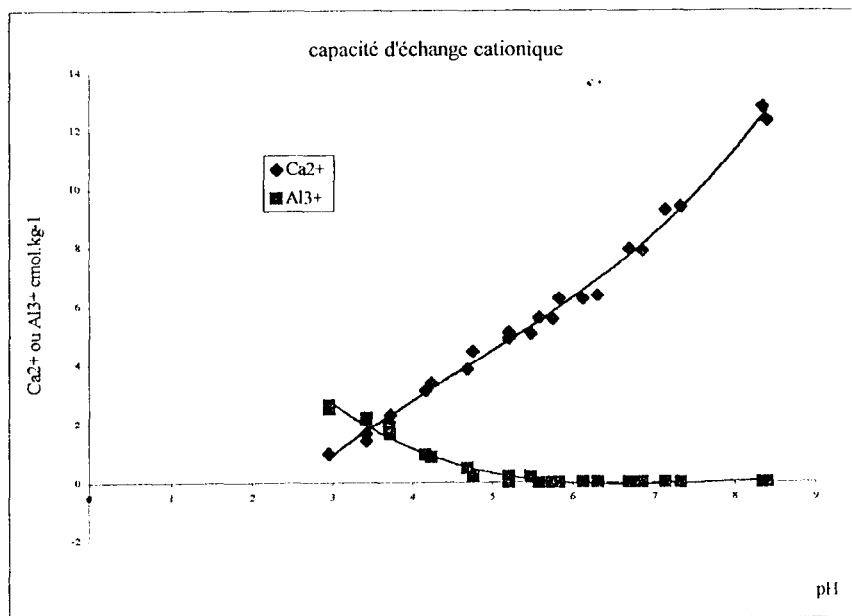
Essai 2

pH	Titre Ca(OH)_2		Titre HCl cmole kg^{-1}	OH- apporté cmole kg^{-1}	Ca ²⁺ cmole kg^{-1}	Cl ⁻ cmole kg^{-1}	Al ³⁺ cmole kg^{-1}	
	0.01945 mol L^{-1}	0.1 mol L^{-1}						
2.943				1.50	-6.495	0.958	-0.003	2.661
3.415				1.00	-4.623	1.419	-0.042	2.224
3.709				0.75	-3.509	2.091	0.072	1.816
4.153				0.40	-1.924	3.137	0.079	0.936
4.679				0.20	-0.972	3.861	0.071	0.470
5.186	0.00			0.00	0.013	4.923	-0.142	0.192
5.462	0.25			0.555	5.089	-0.029	0.194	
5.737	0.50			1.109	5.562	0.064		
6.111	1.00			2.189	6.250	-0.047		
6.672	2.00			4.402	7.955	0.372		
7.126	3.00			6.586	9.293	-0.062		
8.389	5.00			10.769	12.357	-0.013		



Valeurs regroupants les 2 répétitions

pH	Ca ²⁺	Al ⁺⁺⁺
	cmol (p+) kg ⁻¹	cmol (p+) kg ⁻¹
2,943	0,958	2,661
2,947	0,979	2,513
3,415	1,669	2,164
3,415	1,419	2,224
3,709	2,091	1,816
3,715	2,330	1,634
4,153	3,137	0,936
4,231	3,385	0,856
4,679	3,861	0,470
4,748	4,472	0,234
5,186	4,923	0,192
5,191	5,121	0,000
5,462	5,089	0,194
5,569	5,610	0,000
5,737	5,562	0,000
5,818	6,264	0,000
6,111	6,250	0,000
6,289	6,369	0,000
6,672	7,955	0,000
6,833	7,899	0,000
7,126	9,293	0,000
7,313	9,415	0,000
8,337	12,815	0,000
8,389	12,357	0,000



ANNEXE 3

Titrimètre - pHmètre

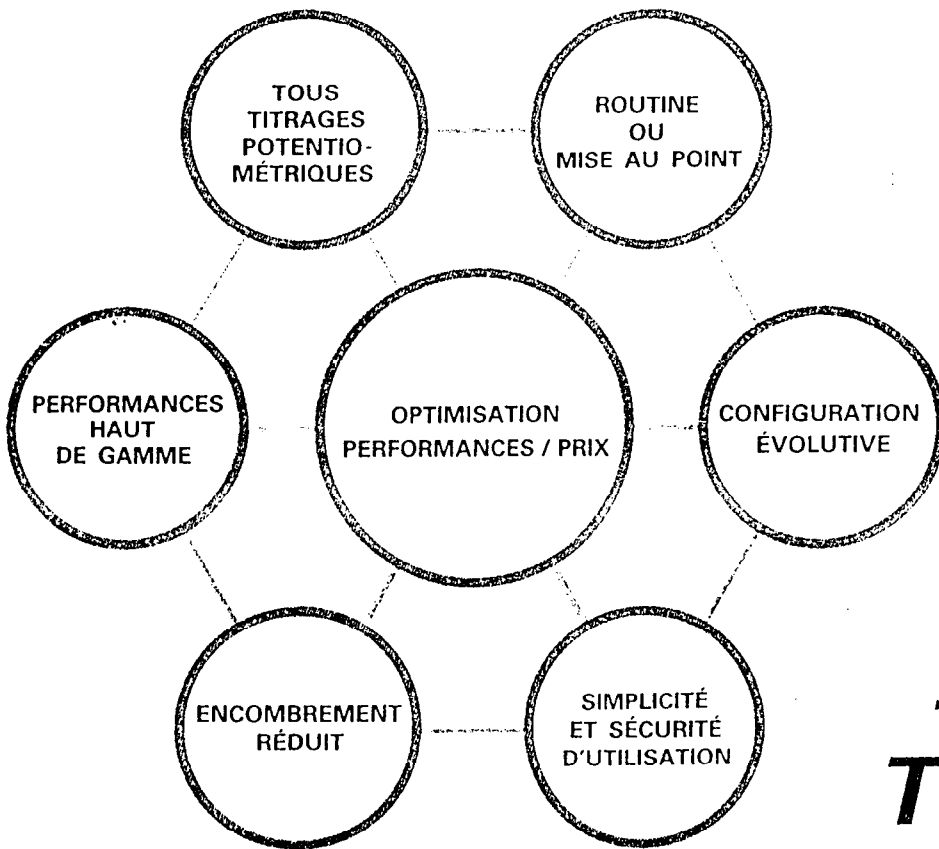
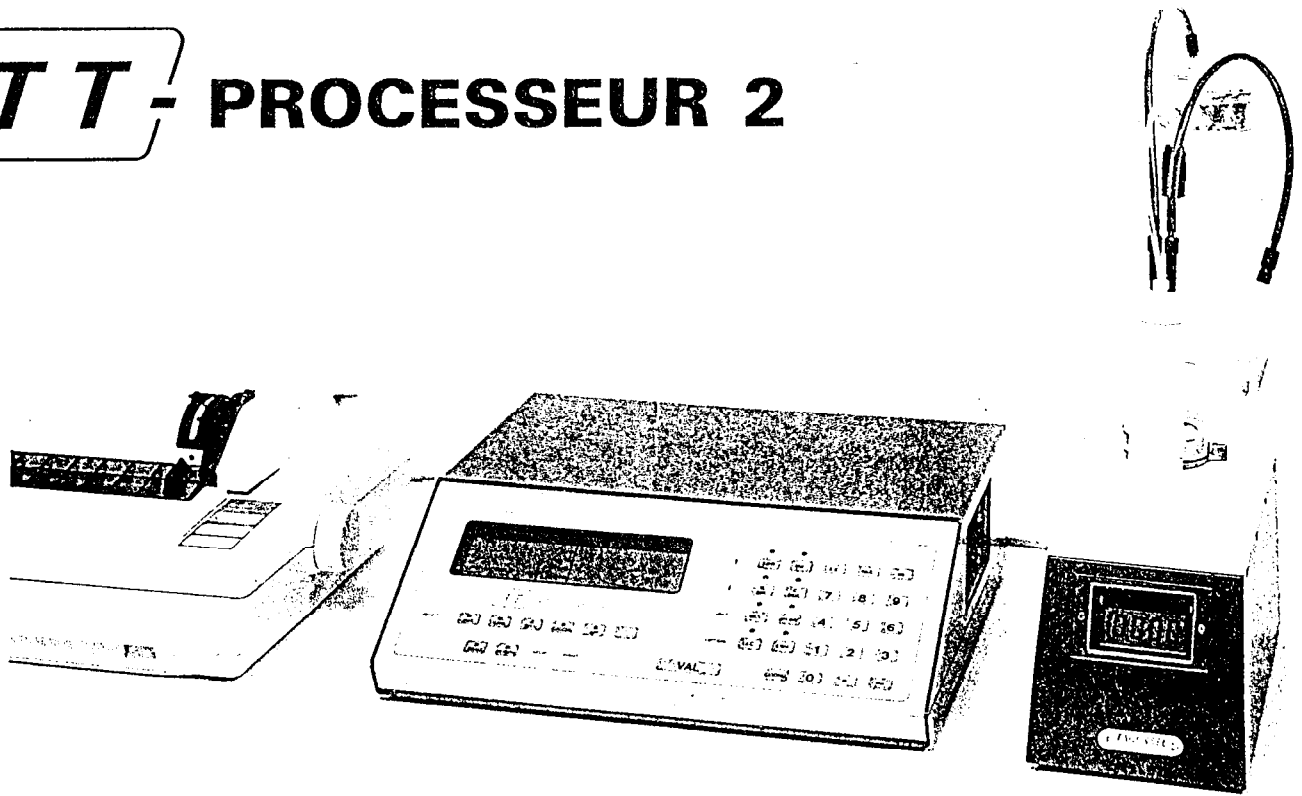
TITRATEUR

Le titrateur automatique est associé à une burette électronique et une imprimante satisfait pleinement aux exigences de l'analyse électrochimique actuelle. Cet ensemble allie à la fois simplicité d'utilisation et de traitement mathématique hautement performant des courbes de titrage et trouve sa place tant en recherche analytique (mise au point de méthode de dosages) qu'en contrôle de routine.

Ce titrateur possède plusieurs fonctions :

- ✓ Les titrages potentiométriques à courant nul ou courant imposé
- ✓ Les titrages pH-métriques
- ✓ Les titrages directs ou retour
- ✓ La détection automatique des inflexions
- ✓ Le titrage à points finaux prédéterminés
- ✓ Les titrages complexiométriques ou redox
- ✓ Les titrages acides-bases en milieu aqueux ou en présence de solvants organiques.
- ✓ Les titrages selon Karl fisher ect.....

TT- PROCESSEUR 2



ELVETEC
 30, rue Bénédict - 13248
 Marseille Tél. (91) 50.54.32
 Télex : 400 696
 Nice Tél. (93) 27.07.70
 Télex : 970 556

... un grand
TITRATEUR

SOLEA

TACUSSEL
électronique

MADITAC 233 780

pH d'acides et de bases forts

— Précautions d'emploi

Elle doit être conservée dans de l'eau distillée.
On doit vérifier l'absence de bulles d'air.

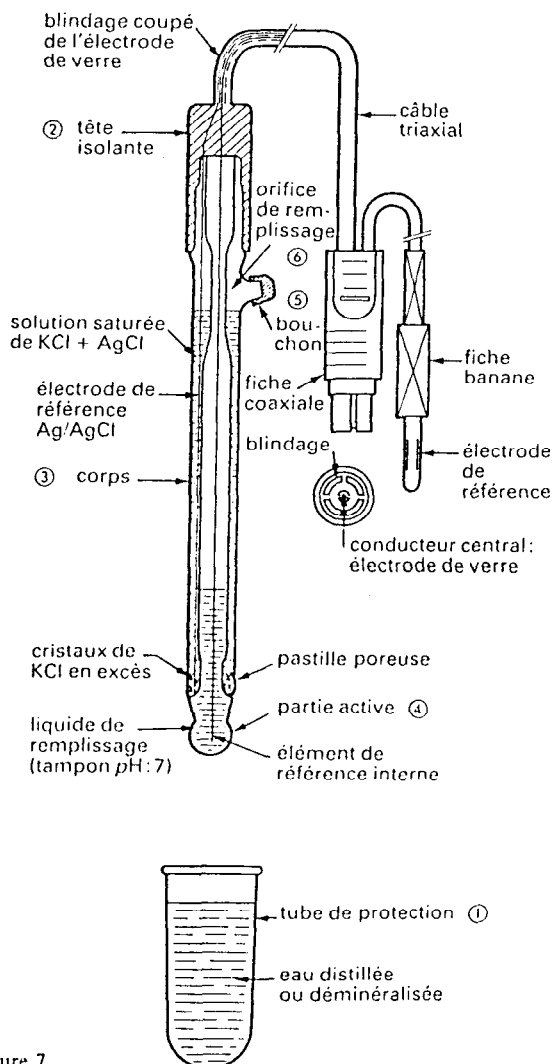
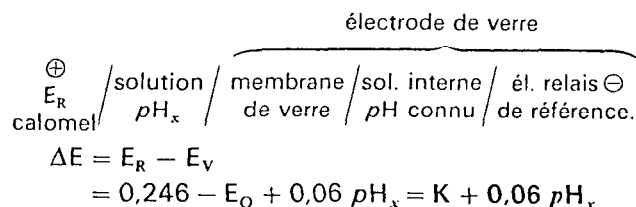


Figure 7

Remarque : Les électrodes de référence et indicatrice peuvent être couplées (voir fig. 7).

1.3. Circuit

On peut, donc, représenter la pile ainsi :



2. EMPLOI DU pH MÈTRE

Le pH-mètre contient un millivoltmètre à haute impédance d'entrée, avec amplificateur. Il est gradué directement en pH. Il permet des mesures à 0,05 unité de pH près, généralement.

Il possède un système de tarage qui permet de soustraire de la f.e.m. de la chaîne de mesure avec laquelle il est utilisé la part qui est due aux constituants permanents de la chaîne pour ne retenir que la part qui est fonction de la concentration en H_3O^+ à mesurer.

Des solutions étalons sont utilisées pour l'étalonner; nous pouvons citer :

- l'hydrogénophthalate de potassium $\approx 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$
 $pH = 4,00 \text{ à } 20 \text{ }^\circ\text{C.}$
- le tétraborate de sodium $\approx 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$
 $pH = 9,22 \text{ à } 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- l'hydrogénéotartrate de potassium, en solution saturée
 $pH = 3,57 \text{ à } 20 \text{ }^\circ\text{C.}$

Pour leur préparation, on peut consulter la norme NF T 01-012 (juillet 73) : solutions étalons pour l'étalonnage d'un pH-mètre.

Précision. Limites d'emploi

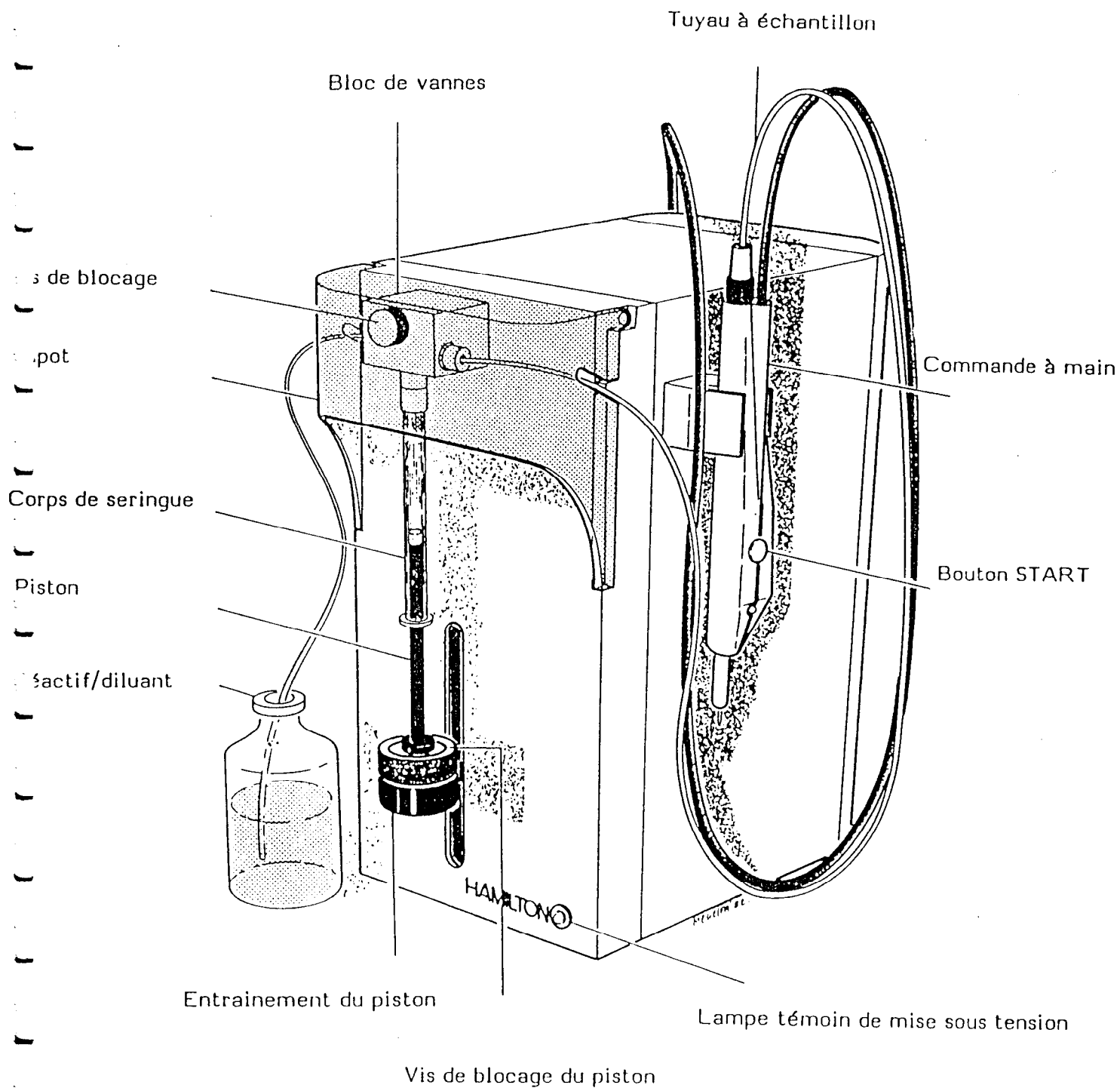
La limitation de la précision est due :

- à la membrane de verre dont les indications ne sont pas parfaitement reproductibles
- à la connaissance des pH des solutions étalons...

L'électrode de verre ordinaire permet des mesures de pH de $pH = 1$ à $pH = 11$ à 12 .

3. Figures

3.1 Face avant



ANNEXE 4

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET EMISSION

PRINCIPES DE SPECTROMETRIE

EMISSION et ABSORPTION ATOMIQUE

Préambule

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, tournant sur plusieurs orbites autour du noyau, dans le champ électrique créé par le noyau. Le phénomène fondamental est qu'un tel système ne peut exister d'une manière stable que si son énergie possède certaines 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 (s'ils peuvent exister à l'état libre) et toutes les molécules sont dans leur état fondamental. Les autres niveaux sont appelés *niveaux excités*. Le passage d'un atome de l'état fondamental à un état excité ne peut se faire que par apport d'énergie : énergie mécanique ou énergie électromécanique.

L'émission de lumière se fait par transition spontanée d'un niveau excité (énergie E_h) à un niveau d'énergie 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 $h\nu$. Le principe de la conservation de l'énergie se traduit par la relation de Bohr :

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

cette équation peut encore s'écrire en faisant intervenir la longueur d'onde correspondante :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E_h - E_b}$$

où :

h est la constante de Planck,

c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Les niveaux d'énergie ne peuvent pas être combinés de n'importe quelle manière ; il y a des *règles de sélection* qui interdisent certaines combinaisons. Ces règles d'abord établies empiriquement ont été justifiées par la Mécanique Quantique à partir de la considération des probabilités de transition.

Le passage du niveau d'énergie fondamental à un niveau excité est dû à une excitation d'origine électromagnétique, par **absorption de rayonnement**. Cependant il ne peut y avoir absorption d'un rayonnement (énergie électromagnétique) par un atome que si celui-ci est capable de l'émettre. Ce qui signifie qu'un atome ne peut absorber que des raies semblables aux raies d'émission.

Les propriétés d'émission et d'absorption sont donc dans un certain sens complémentaires. Il y a néanmoins une différence : pour qu'il y 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 spectrométrie d'émission. Au contraire, pour qu'il y ait absorption de cette même radiation, c'est le niveau *inférieur* qui doit être peuplé. Si on a le choix de la radiation, rien n'empêche d'en choisir un dont le niveau inférieur soit le niveau fondamental ; il n'y a plus besoin d'excitation. L'expérience de WOOD (1902) illustre l'ensemble du phénomène *émission-absorption*.

A développer.

1. SPECTROMETRIE D'EMISSION DE FLAMME

La spectrométrie d'émission en flamme a commencé à être utilisée pour les analyses qualitatives à partir des années 1950 et est toujours très utilisée de nos jours bien qu'actuellement cette technique d'analyse soit pratiquement réservée à l'analyse des éléments alcalins dans des matrices simples. Une mention particulière sera apportée à l'analyse par ICP. Il s'agit toujours d'une technique d'émission mais la source d'excitation est une torche à plasma dans laquelle les températures peuvent atteindre 15000 °C. Du fait de la très haute température de nombreux éléments émettent des raies mais le spectre est très complexe. Les techniques électroniques modernes alliées à l'outil informatique ont rendu possible l'analyse des spectres et permettent de doser plusieurs éléments simultanément avec une grande précision (entre 0,100 et 0,010 mg L⁻¹). Certains alcaloïdes et même les halogènes peuvent également être analysés par ICP, toutefois la précision n'est pas aussi bonne que pour les métaux.

1.1 Principes

1.1.1 Schéma de fonctionnement

Un spectromètre d'émission est composé d'un nébuliseur à l'extrémité duquel brûle une flamme. Dans cette flamme les espèces chimiques présentes sont excitées ; certaines émettent un rayonnement. Le rayonnement issu de l'excitation des atomes ou molécules est complexe. Il est dirigé sur un filtre ou sur un prisme ou sur un monochromateur pour ne laisser passer qu'un faisceau d'une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser. Ce faisceau est focalisé sur une cellule photosensible ou sur un photomultiplicateur qui mesure l'intensité de la radiation; Le courant produit est amplifié et son intensité est lue directement sur un cadran (à aiguille ou numérique). Les mesures sont effectuées par comparaison, à partir de solutions contenant des quantités croissantes et connues de l'élément à analyser.

1.1.2 Excitation et émission

Le nébuliseur mélange la solution prélevée avec le comburant (l'air). Il se forme alors un aérosol liquide-gaz. Dans la flamme le solvant s'évapore conduisant à un nouvel aérosol solide-gaz. Les particules solides de cet aérosol sont à leur tour vaporisées en molécules gazeuses qui sous l'action de la température se dissocient en atomes neutres. L'excitation de ces atomes neutres (toujours sous l'action de la température) provoque le passage des électrons des orbitales périphériques sur une orbite de plus haut niveau d'énergie, ou les atomes peuvent être suffisamment excités pour perdre un électron (soustraire un électron à la force d'attraction du noyau) et s'ioniser. Des molécules présentes dans l'aérosol sont très stables et ne sont pas dissociées dans la flamme. De nouvelles molécules stables peuvent aussi se former dans la flamme, par réaction entre des atomes dissociés ou des ions qui se forment dans l'aérosol ou sont des produits de combustion des gaz de la flamme et de l'air. Ces nouvelles molécules sont également excitées (changement de niveau orbital des électrons, vibration et rotation des molécules) Les effets de ces excitations ont des niveaux d'énergie différents. L'ensemble de ces réactions induit des interactions et le résultat final est complexe.

Quand les atomes, ions et molécules excités retournent à des niveaux d'énergie inférieurs, des rayons lumineux de longueurs d'ondes caractéristiques sont émis. Les atomes et les ions émettent des raies ayant des longueurs d'onde définies (ex. la raie du calcium atomique Ca⁰ à 422,6728 nm). Les molécules donnent des bandes de raies ayant une fine structure indicative des changements intervenus mais d'énergies définies.

Quand les électrons libres retournent sur un ion pour former un atome neutre, un faisceau lumineux couvrant une large étendue de longueurs d'onde est émis (spectre continu). Une partie du rayonnement du sodium est causée par la combinaison d'un électron avec un ion Na⁺.

Toutes ou partie de ces réactions après la vaporisation du soluté sont réversibles et leur état d'équilibre dépend de la température, de la concentration des éléments présents.

1.1.3 Interférences spectrales

1.1.3.1 Interférences directes :

- ◇ Celles causées par les radiations, provenant des gaz de la flamme ou des éléments présents, qui se sont ajoutées à celle à analyser. L'interférence d'une radiation sur une autre dépend du type, de la proximité de la longueur d'onde, de l'intensité de du rayonnement interférant et de la résolution de l'appareil. La sélection d'une longueur d'onde éloignée du rayonnement interférant, le changement des intensités relatives par la modification de la température de la flamme ou dans la composition de la solution, et l'ajustement de la résolution de l'appareil sont les méthodes utilisées pour réduire l'effet de ces interférences.
- ◇ Celles causées par auto absorption. Les atomes neutres présents particulièrement dans la partie plus froide de la flamme (partie supérieure) absorbe les rayons émis par les atomes neutres excités qui sont plus abondants dans la partie centrale de la flamme. L'effet est plus important quand il s'agit du retour d'un électron du niveau d'énergie immédiatement supérieur au niveau fondamental pour lequel la probabilité d'émission est la plus forte. Cet effet d'auto-absorption est très marqué pour la longueur d'onde 285,2 nm du magnésium, conduisant une courbe de calibration convexe il est moins important pour le Ca, K et Na. cette interférence augmente avec la concentration de l'élément.

1.1.3.2 Interférences indirectes :

Les équilibres dans les réactions entre molécules, atomes neutres et ions se modifient avec les changements de température et la composition de la flamme, ils sont impliqués dans les interférences indirectes. L'accroissement de la température favorise la dissociation aussi bien que l'excitation des molécules. Un accroissement de température favorise la dissociation comme l'excitation des molécules. La dissociation des molécules sous l'action de la température entraîne une réduction du nombre de molécules pouvant être excitées tout en augmentant le nombre d'atomes neutres (à l'exception de ceux qui se recombinaient pour former de nouvelles molécules stables).

La formation de molécules extrêmement stables dans la flamme réduit le nombre d'atomes neutres disponibles pour l'excitation (par ex. la formation de $\text{Ca Al}_2\text{O}_4$ qui augmente avec la concentration de Al). De même les anions forment aussi des molécules de stabilité variable avec les atomes métalliques. Les phosphates forment les composés plus stables avec les métaux alcalins que ne le font les chlorures. *Les chlorures alcalins sont suivis en stabilité par les sulfates et les nitrates.* L'ordre de stabilité des alcalino-terreux avec ces anions peut être différent de celui des alcalins.

L'ionisation peut également interférer indirectement Ce processus peut réduire le nombre d'atomes neutres disponibles pour l'excitation et pour l'émission Les alcalins sont facilement ionisables ; cette interférence croît avec la température et devient plus importante quand la concentration en alcalin est faible ($< 10 \text{ mg L}^{-1}$). Les autres atomes qui s'ionisent produisent des électrons et réduisent la réaction d'ionisation de l'élément à analyser.

1.1.4 Analyse quantitative

L'analyse quantitative repose sur le fait qu'un accroissement de concentration de l'élément à analyser entraîne une augmentation de l'émission (à une longueur d'onde donnée). Certains éléments peuvent être déterminés de façon indirecte, leur influence sur l'émission des autres éléments étant fonction de leur concentration. L'intensité d'émission des différents éléments excités dans une flamme varie de façon considérable, certains éléments ne sont pas suffisamment excités pour émettre un rayonnement. Les alcalins donnent des émissions fortes ce qui explique (en partie) que la spectrométrie de flamme est largement utilisée pour l'analyse de ces éléments. Les progrès réalisés sur les appareils (augmentation de l'émission et traitement du signal lumineux) ont rendu possible l'analyse des éléments du groupe des alcalino-terreux (Ca et Mg).

Le plus grand avantage de la spectrométrie d'émission est sa simplicité. La principale source d'erreur provient des interférences des éléments accompagnant l'élément à doser. Les interférences sur les éléments les moins sensibles (produisant peu d'émission) expliquent une utilisation limitée de la spectrométrie d'émission pour l'analyse des sols et/ou végétaux. Il est nécessaire de compenser (ou de supprimer) l'action des ions

interférents quand l'erreur devient importante. Les méthodes pour éliminer ou compenser ses interférences doivent être simples pour conserver l'avantage de la simplicité et de la vitesse de réalisation de l'analyse.

1.2 Instrumentation

L'analyse quantitative par spectrométrie implique une température de flamme stable et suffisamment haute ainsi qu'un débit du nébuliseur constant. Le système optique doit isoler efficacement la raie de l'élément à doser. L'amplificateur pour la mesure des petits courants produits par la cellule photosensible doit être stable et le degré d'amplification doit être suffisamment élevé pour permettre des mesures précises. Les techniques employées, la nécessité d'éliminer les éléments interférant, la précision et la justesse des déterminations dépendent partiellement des performances de l'appareil utilisé.

1.2.1 Type de flamme

La facilité d'excitation est dépendante de l'élément à analyser. Le sodium est l'élément le plus facilement excité, pour les autres éléments qui nous préoccupent, K est plus facilement excité que Ca lequel est plus facilement excité que Mg. Une basse température est suffisante pour l'analyse de Na et K, une plus grande température est nécessaire pour Ca et Mg. A basse température, l'ionisation de Na et K est moindre et les interférences des autres éléments sont moins importantes. Une haute température favorise l'émission de Ca et Mg, car il y a un accroissement des atomes neutres par la dissociation des molécules contenant ces deux éléments. L'excitation d'atomes neutres de Ca et Mg produit le rayonnement le plus souhaitable pour l'analyse quantitative car il est moins sujet aux interférences des bandes émises par les molécules. Egalement, il y a peu d'atomes qui à haute température se combinent avec O, OH, P, Al etc.

La flamme acétylène/oxygène dont la température est environ de 3600 °C est la flamme la plus communément employée. La température de la flamme hydrogène/oxygène est de 2600 °C, celle de la flamme air/propane est de 1900 °C. Quand l'air est substitué à l'oxygène la combinaison avec l'acétylène ou l'hydrogène donne respectivement les températures (plus basses) de 2400 et 2000 °C. La température varie avec la position dans la flamme et la partie exploitée par le système peut être sélectionnée par ajustement de la hauteur du brûleur. La flamme hydrogène/oxygène offre l'avantage d'avoir un faible bruit de fond comparativement aux autres flammes.

1.2.2 Pression des gaz

Une étude des intensités des rayonnements par rapport à la pression de l'oxygène (ou des autres gaz) pour un brûleur particulier et pour un élément donné révèle habituellement une gamme de pression dans laquelle l'intensité est maximum et varie très peu. L'ajustement optimal de la pression d'oxygène (ou d'air) et de la pression d'acétylène (ou autre combustible "fuel") doit être recherché.

1.2.3 Atomisation

Deux types d'atomiseur existent. Dans le premier type, seulement une partie de l'aérosol est utilisée. Dans le second la totalité de l'aérosol passe dans la flamme. Le second type, dans lequel l'atomiseur est aussi le brûleur, réduit la plupart des variations dues à la taille des gouttes donc à la vitesse d'évaporation et par voie de conséquence les différences d'intensité des radiations liées au refroidissement de la flamme.

1.2.4 Longueur d'onde

Généralement les éléments émettent des rayonnements à plusieurs longueurs d'onde. La longueur d'onde est choisie en fonction de sa disponibilité, de sa sensibilité, des interférences qui peuvent affecter son analyse, du rayonnement du bruit de fond et de la température de la flamme. Tous les facteurs étant égaux, la plus intense raie ou bande de l'élément à analyser sera retenue. Cependant la raie la plus intense peut être sujette à beaucoup plus d'interférences qu'un rayonnement moins intense à une autre longueur d'onde. L'émission par les autres éléments de la matrice de rayonnement à des longueurs d'onde voisines peut rendre préférable le choix d'une raie moins intense de l'élément à analyser afin d'éviter les interférences.

Il est généralement plus facile d'isoler les raies d'atomes que les bandes de rayonnement des molécules. Du fait de leur largeur, il est très probable de trouver dans les bandes spectrales des rayonnements

des autres éléments et molécules de la flamme et de l'aérosol. De façon générale, les bandes spectrales sont plus sensibles à tous les types d'interférence dans la flamme.

1.2.5 Isolement de la raie

Le degré de sélection de la raie utiliser pour l'analyse varie d'un appareil à l'autre. Les filtres séparent les raies de longueurs d'onde données avec moins de précision qu'un monochromateur ; parmi ces derniers, il y a de grandes différences non seulement dans la dispersion du faisceau mais aussi dans la transmission du spectre. Un prisme en quartz permet les mesures dans l'ultra-violet alors qu'un prisme en verre ordinaire ne transmet pas l'UV. Par exemple, si l'on veut travailler avec la raie 285,2 nm du Mg l'appareil doit être équipé d'un prisme en quartz.

Il est préférable de pouvoir ajuster la largeur de fente pour rechercher le meilleur compromis entre la sensibilité pour l'élément à analyser et les interférences des autres éléments.

1.2.6 Mesure de l'intensité des raies

Les intensités sont mesurées soit directement soit par comparaison à un étalon interne. Quel que soit le mode de mesure, le système de détection doit être aussi stable et sensible que possible.

1.2.6.1 Mesure directe

Le faisceau après passage à travers un filtre ou après sélection de la longueur d'onde sur un monochromateur est dirigé vers une cellule photosensible ou vers un photomultiplicateur. Le courant produit est alors amplifié et sa valeur indiquée directement sur un cadran à aiguille (ou sur un cadran numérique) ou il est mis en équilibre avec un pont de Wheatstone. La mesure directe est plus rapide mais moins précise qu'avec le pont de Wheatstone.

Les photomultiplicateurs sont plus sensibles aux courtes longueurs d'onde et sont de ce fait plus fréquemment utilisés pour les déterminations de Ca (423 nm), Na (589 nm) et Mg (285 nm). Si le photomultiplicateur n'est pas suffisamment sensible pour le K (766,5 nm) il est préférable de le remplacer par un photomultiplicateur sensible dans le rouge. Le temps de chauffage (période de stabilisation) est moins long pour un photomultiplicateur que pour une cellule photosensible.

1.2.6.2 Mesure avec étalon interne

Deux cellules photosensibles sont utilisées en conjonction avec un monochromateur. Une cellule est positionnée pour intercepter la raie émise par l'étalon interne, la seconde reçoit la raie de l'élément à analyser. L'intensité de la raie analysée est ajustée électroniquement pour compenser les changements dans l'intensité de la raie de l'étalon interne.

Le système de l'étalon interne est basé sur la propriété d'éléments semblables qui réagissent de façon similaire par rapport à l'interférence des autres éléments. Les différences de température de flamme ou de débit de solution peuvent en partie être compensées par cette méthode. L'élément utilisé comme étalon interne est ajouté dans les points de la gamme comme dans les échantillons ; les corrections proportionnelles aux variations d'intensité de la raie de l'étalon interne sont appliquées à l'élément analysé. L'élément utilisé comme étalon interne ne doit donc pas être présent dans les échantillons, sa concentration et les caractéristiques du rayonnement doivent être semblables à celles de l'élément analysé. Pour les analyses de sol et de plantes cette méthode est limitée aux dosages de Na et K et l'on utilise le Lithium comme étalon interne. Le Ca et le Mg sont insensibles aux corrections que peut apporter le Li.

2. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Nous avons déjà abordé dans le préambule les lois qui régissent l'émission et l'absorption. Kirchhoff en 1859 établit que « Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées ». Cette loi aujourd'hui revêt une importance considérable puisqu'elle est le fondement même de la spectrométrie d'absorption atomique.

Dans le précédent chapitre nous avons parlé de l'excitation des atomes et des réactions dans la flamme. Ces phénomènes auront lieu de la même façon dans la flamme en absorption atomique. Alors qu'en émission on recherchait les états excités, en absorption atomique au contraire, l'excitation n'est plus nécessaire.

2.1 Principes

2.1.1 Schéma de fonctionnement

Une radiation d'une longueur d'onde (déterminée par l'élément à analyser) traverse une flamme dans laquelle est volatilisée une solution. Dans cette flamme, les atomes neutres de l'élément analysé sont excités par la radiation et passent à un niveau d'énergie supérieur en absorbant une partie de la radiation. La radiation est ensuite filtrée ou isolée par un monochromateur et dirigée vers une cellule photosensible ou photomultiplicateur pour en mesurer l'intensité. L'absorption est déterminée par différence avec l'intensité du rayonnement mesuré en l'absence d'échantillon. Comme en spectrométrie d'émission la mesure de la concentration est une mesure par comparaison avec une gamme étalon.

2.1.2 Sources d'atomes

L'élément à doser se trouve au départ sous forme de combinaisons chimiques qu'il faut séparer pour obtenir un gaz d'atomes libres. Le procédé utilisé doit être reproductible. Ceci est réalisé par dissociation thermique à l'aide d'une flamme ou d'un four.

Le nébuliseur, la chambre de nébulisation et le brûleur jouent un rôle fondamental pour la sensibilité de la mesure. Les gouttelettes pulvérisées dans la flamme doivent être de tailles identiques voisines de quelques dizaines de microns (les plus grosses gouttelettes sont retenues dans la chambre de nébulisation). Le brûleur est plat et allongé pour augmenter le trajet du faisceau dans la flamme, il peut pivoter dans un plan horizontal pour réduire si nécessaire la longueur du trajet du faisceau (selon la sensibilité ou la concentration de l'élément analysé).

A la différence du brûleur pour spectrométrie d'émission, celui pour l'absorption atomique présente une flamme laminaire ayant un dard d'une très faible épaisseur et dont la hauteur est souvent inférieure à quelques millimètres. Le dard est surmonté d'un panache dont la hauteur est de plusieurs centimètres. L'excitation commence dans le dard, les espèces chimiques sont fortement excitées. Dans le panache se produit l'égalisation des énergies des diverses espèces chimiques sous ses diverses formes (énergie de transition, de rotation, d'excitation électronique). C'est aussi le siège d'un équilibre thermique (et d'équilibres chimiques) à une température définie en chacun de ses points. A la température de la flamme, pratiquement tous les atomes sont dans leur état électronique fondamental, ceci explique la supériorité de la méthode d'absorption (à condition d'utiliser une raie issue du niveau fondamental) sur la méthode d'émission dans la flamme, qui fait intervenir la population du niveau excité. Cela ne veut pas dire que tous ces atomes resteront libres dans le panache, ils peuvent en effet participer à des équilibres chimiques avec les espèces présentes et former des composés du type MO, MOH, MH, ils peuvent aussi s'ioniser. Tous ces équilibres ne peuvent que diminuer la quantité d'atomes neutres présents, donc diminuer la sensibilité. De même le phénomène d'émission, s'il n'est pas négligeable peut se superposer à l'intensité du faisceau à la sortie de la flamme et diminuer le facteur d'absorption donc la sensibilité. Pour supprimer cette diminution apparente de l'absorption on module le faisceau issu de la source et on amplifie sélectivement à la fréquence de modulation le signal venant du détecteur. L'émission de la flamme n'étant pas modulée va être transformée par le détecteur en un signal continu qui est arrêté par l'amplificateur.

ANNEXE 5

Facteur d'humidité

PHYSIQUE DU SOL

HUMIDITE

1 - APPAREILS

- Etuve à 105°C
- Boîtes à tare ou capsules de verre.
- Dessiccateur

2 - MODE OPERATOIRE

- Peser (à la balance de précision, à ± 1 mg près) une boîte à tare ou une capsule préalablement séchée à l'étuve à 105 °C et refroidie à la température ambiante dans un dessiccateur.
- Transvaser la totalité de l'échantillon de sol tamisé à 2.00 mm (conservé dans une boîte), dans un plateau émaillé et étaler le sol sur toute la surface du plateau.
- Mélanger avec une spatule de façon à homogénéiser le sol et prélever avec la spatule, par petites fractions, en différents endroits du plateau (on peut suivre les diagonales et les médianes du rectangle formé par les bords du plateau).
- Prélever environ 5 g de sol.
- Peser la boîte à tare (ou la capsule) contenant l'échantillon puis la mettre à l'étuve à 105 °C, pendant 24 heures.
- Peser la boîte à tare (ou la capsule) contenant l'échantillon séché, après l'avoir laissée refroidir à la température ambiante dans un dessiccateur.

3 - CALCULS

soit en g :

C_v	Poids de la boîte à tare vide
C_{sh}	Poids de la boîte à tare plus le sol séché à l'air
C_s	Poids de la boîte à tare plus le sol séché à l'étuve à 105 °C

$$H \% = 100 * (C_{sh} - C_s) / (C_s - C_v)$$

$$Fh \% = 1 + (C_{sh} - C_s) / (C_s - C_v)$$

ANNEXE 6

Article de Beckett- Traduction

ARTICLE DE BECKETT

RESUME :

La relation Q/I des K⁺ libres dans le sol se rapporte à leur disponibilité ou intensité (I) et à la quantité présente (Q). Le rapport activité $a_k/(a_{mg}+a_{Ca})^{1/2}$ a déjà été proposé comme une mesure de l'intensité. La capacité du sol à maintenir le rapport d'activité, contre l'épuisement par les racines de la plante est gouvernée par la nature des K⁺ libres, ainsi que par le taux de libération des K⁺ adsorbés et par la diffusion et le transport des K⁺ dans la solution du sol. Nous pouvons établir « la capacité potentielle d'un sol à adsorber ou à désorber du K⁺ » par la détermination de la relation de Q/I sur une courte période. Les rapports Q/I ont été déterminés pour un certain nombre de sols. Ils sont tous linéaires pour une série de rapports d'activité couramment rencontrés dans les sols cultivables, et ils sont voisins de l'équation sur les échanges d'ions. Pour des faibles valeurs des rapports d'activité, les résultats de Q/I donnent des courbes asymptotiques à l'axe des abscisses.

Les effets sur le rapport d'activité du séchage, du pH, de l'addition de chaux ou de fertilisants K⁺, et les changements de température, sont rapportés.

Le séchage du sol au four, particulièrement s'il est répété, semble causer une fixation plus importante de K⁺ que de Ca²⁺ dans la fraction d'argile fin.

[...]

Expérience

Les échantillons du sol LGS (Lower Greensand Soil) [...] sont séchés à l'air et tamisés à 0.5 mm. 2 10⁻³ }
7 10⁻³ }

5 g de sol sont additionnés à 50 ml de solutions de KCl (10⁻⁴ et 10⁻³) et CaCl₂ (2⁻³ et 7⁻³) dans un tube de 70 ml. Le rapport d'activité $a_k/(a_{Ca})^{1/2}$ des solutions initiales a des valeurs entre 0.01 et 0.07. En outre 1/10 de 10 g de sol sont additionnés à 50 ml de solutions contenant seulement (2⁻³ et 7⁻³ M). Les tubes sont agités pendant 1 heure et les suspensions attendent toute la nuit. La mise en équilibre (d'échange) entre la solution et le sol est atteinte en 20 minutes. La solution surnageante (des solutions finales) est récupérée pour chaque échantillon, les éléments K (photométrie de flamme) et en Ca²⁺, Mg²⁺ (par titrimétrie) sont analysés.

Lors de la mise en équilibre avec la solution finale, le sol a relargué ou adsorbé une certaine quantité de K⁺ (+/- ΔK par cmol.Kg⁻¹ de sol sec). Cette quantité est calculée par différence entre la concentration de la solution initiale et celle de la solution finale. AR_k (rapport équilibre d'activité pour chaque valeur de ΔK) est calculé à partir de la composition de la solution finale, où on montre que pour une valeur donnée de ΔK, AR_k est indépendant de $\sqrt{(a_{Ca}+a_{Mg})}$, et de la concentration de la solution. La figure 1 combine les résultats de plusieurs séries de mesures à la température du laboratoire. Dans d'autres déterminations sur ce sol et sur d'autres sols, après qu'il est été montré que l'équilibre est très sensible à la température, la procédure de séparation de la solution finale est thermostatée : après plusieurs répétitions, la concordance des résultats est nettement meilleure.

La libération de K⁺ fixée durant ces déterminations a montré que la quantité de K⁺ est négligeable : ceci n'est pas vrai pour tous les sols. Pour certains sols, il serait nécessaire de séparer les échantillons de la solution d'équilibre plus rapidement. Les expériences supplémentaires sur ce sol ont montré que la solution surnageante peut être filtrée mais seulement si le papier filtre, lui même un système d'échange, est très petit et lavé préalablement avec un volume suffisant de filtrant. Les échantillons de la solution sont séparés et les suspensions dispersées par filtration sous pression à travers 1 cm de papier filtre dans un creuset Gooch. [...].

ANNEXE 7

BECKETT

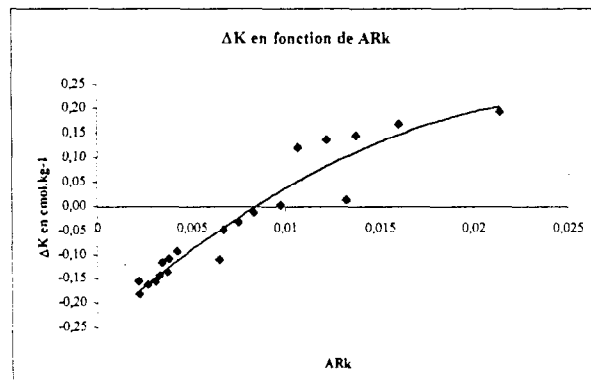
Methode Beckert

Fac Hum = 1,0139859

jours	tube	m. sol		VOLUMES PRELEVES (mL)					K+ ajouté mol.L-1	K+ ajouté mg.L-1	Ca2+ ajouté mol.L-1	Ca2+ ajouté mg.L-1	pH solution sumageante	Cl ajouté mol.L-1 ml	Volume à prélever ml	AgNO3 (M)	
		pesé (g)	avec fac hum	KCl (mol.L ⁻¹)			CaCl ₂ (mol.L ⁻¹)									Volume de AgNO3 versé ml	Cl- dosé mol.L-1
				1,27E-03	1,02E-02	3,51E-02	1,05E-01	1,38E-01									
	76	1,9999	2,0279			1			0,00E+00	0	1,76E-03	71	5,241	3,51E-03	0,600	0,265	3,59E-03
	77	2,0034	2,0314			2			0,00E+00	0	3,51E-03	141	5,085	7,02E-03	0,300	0,257	6,96E-03
	78	2,0026	2,0306				1		0,00E+00	0	5,24E-03	211	5,015	1,05E-02	0,200	0,251	1,02E-02
	79	2,0042	2,0322					1	0,00E+00	0	6,90E-03	277	4,937	1,38E-02	0,200	0,330	1,34E-02
	80	2,0034	2,0314					1	0,00E+00	0	8,51E-03	341	4,911	1,70E-02	0,200	0,418	1,67E-03
	81	1,9995	2,0275	2		1			1,27E-04	5	1,76E-03	71	5,267	3,64E-03	0,600	0,258	3,49E-03
	82	1,9995	2,0275	2		2			1,27E-04	5	3,51E-03	141	5,111	7,15E-03	0,300	0,255	6,91E-03
	83	2,0005	2,0285	2			1		1,27E-04	5	5,24E-03	211	5,059	1,06E-02	0,200	0,250	1,02E-02
	84	2,0012	2,0292	2			1		1,27E-04	5	6,90E-03	277	4,998	1,39E-02	0,200	0,330	1,34E-02
	85	1,9988	2,0268	2				1	1,27E-04	5	8,51E-03	341	4,972	1,71E-02	0,200	0,405	1,65E-02
	86	2,0012	2,0292		1	1			5,09E-04	20	1,76E-03	71	5,157	4,02E-03	0,600	0,303	4,11E-03
	87	2,0063	2,0344		1	2			5,09E-04	20	3,51E-03	141	35,027	7,53E-03	0,300	0,275	7,46E-03
	88	2,0009	2,0289		1		1		5,09E-04	20	5,24E-03	211	4,975	1,10E-02	0,200	0,265	1,08E-02
	89	2,0043	2,0323		1		1		5,09E-04	20	6,90E-03	277	4,966	1,43E-02	0,200	0,330	1,35E-02
	90	2,0016	2,0296		1			1	5,09E-04	20	8,51E-03	341	4,888	1,75E-02	0,200	0,414	1,68E-02
	91	2,0028	2,0308		2	1			1,02E-03	40	1,76E-03	71	5,091	4,53E-03	0,500	0,277	4,51E-03
	93	2,0004	2,0284		2	2			1,02E-03	40	3,51E-03	141	5,004	8,04E-03	0,300	0,292	7,91E-03
	92	2,0066	2,0347		2		1		1,02E-03	40	5,24E-03	211	5,039	1,15E-02	0,200	0,270	1,10E-02
	94	2,0025	2,0305		2			1	1,02E-03	40	6,90E-03	277	4,943	1,48E-02	0,200	0,356	1,45E-02
	95	2,0047	2,0327		2			1	1,02E-03	40	8,51E-03	341	4,908	1,80E-02	0,200	0,436	1,77E-02

EQUATION DEBYE-HÜCKEL

BECKETT 7 jours	m sol avec fact hum	DOSE					i mol L ⁻¹	f _{1K} coef. activité	a _{1K}	f _{Ca} coef. activité	a _{Ca}	f _K coef. activité	a _K	K ₁ DOSE cmol.kg-1	K ₁ AJOUTE D cmol.kg-1	K ₁₍₀₄₎ cmol.kg-1	a _K /√(a _{Ca} +a _{1K} Δ K ₁₍₀₄₎) - Ark	Δ K ₁₍₀₄₎ cmol.kg-1
		Mg ²⁺ mmol _g L ⁻¹	Ca ²⁺ mmol _g L ⁻¹	K ⁺ mmol _g L ⁻¹	Cl ⁻ mmol _g L ⁻¹	Cl ⁻ mmol _g L ⁻¹												
76	2,0279	0,229	2,967	0,138	3,59E+00	5,06E-03	0,755	8,63E-05	0,746	1,12E-03	0,925	1,28E-04	1,37E-01	0,00E+00	-1,37E-01	3,69E-03	-1,37E-01	
77	2,0314	0,305	6,088	0,159	6,96E+00	9,95E-03	0,690	1,05E-04	0,676	2,10E-03	0,899	1,43E-04	1,56E-01	0,00E+00	-1,56E-01	3,04E-03	-1,56E-01	
78	2,0306	0,338	9,084	0,166	1,02E+01	1,46E-02	0,650	1,10E-04	0,632	2,95E-03	0,881	1,46E-04	1,63E-01	0,00E+00	-1,63E-01	2,64E-03	-1,63E-01	
79	2,0322	0,364	12,172	0,157	1,34E+01	1,93E-02	0,620	1,13E-04	0,599	3,78E-03	0,866	1,36E-04	1,54E-01	0,00E+00	-1,54E-01	2,18E-03	-1,54E-01	
80	2,0314	0,373	16,538	0,184	1,67E+00	1,78E-02	0,629	1,17E-04	0,609	5,20E-03	0,871	1,60E-04	1,81E-01	0,00E+00	-1,81E-01	2,20E-03	-1,81E-01	
81	2,0275	0,236	2,857	0,239	3,49E+00	4,961E-03	0,757	8,94E-05	0,748	1,08E-03	0,926	2,211E-04	2,36E-01	1,25E-01	-1,10E-01	6,46E-03	-1,10E-01	
82	2,0275	0,308	6,054	0,221	6,91E+00	9,927E-03	0,690	1,06E-04	0,676	2,09E-03	0,899	1,988E-04	2,18E-01	1,25E-01	-9,27E-02	4,24E-03	-9,27E-02	
83	2,0285	0,340	9,044	0,237	1,02E+01	1,458E-02	0,650	1,11E-04	0,633	2,94E-03	0,881	2,090E-04	2,34E-01	1,25E-01	-1,09E-01	3,78E-03	-1,09E-01	
84	2,0292	0,358	12,170	0,245	1,34E+01	1,936E-02	0,620	1,11E-04	0,599	3,77E-03	0,866	2,122E-04	2,41E-01	1,25E-01	-1,16E-01	3,41E-03	-1,16E-01	
85	2,0268	0,376	16,402	0,272	1,65E+01	2,514E-02	0,592	1,11E-04	0,567	4,85E-03	0,851	2,312E-04	2,68E-01	1,26E-01	-1,42E-01	3,28E-03	-1,42E-01	
86	2,0292	0,242	2,949	0,495	4,11E+00	5,495E-03	0,747	9,04E-05	0,738	1,10E-03	0,922	4,563E-04	4,88E-01	5,02E-01	1,39E-02	1,32E-02	1,39E-02	
87	2,0344	0,310	6,058	0,506	7,46E+00	1,035E-02	0,686	1,06E-04	0,672	2,08E-03	0,897	4,539E-04	4,97E-01	5,00E-01	2,87E-03	9,71E-03	2,87E-03	
88	2,0289	0,339	9,046	0,521	1,08E+01	1,504E-02	0,647	1,10E-04	0,629	2,93E-03	0,879	4,581E-04	5,13E-01	5,02E-01	-1,18E-02	8,31E-03	-1,18E-02	
89	2,0323	0,364	12,294	0,541	1,35E+01	1,967E-02	0,618	1,13E-04	0,597	3,80E-03	0,865	4,678E-04	5,32E-01	5,01E-01	-3,12E-02	7,48E-03	-3,12E-02	
90	2,0296	0,373	16,708	0,558	1,68E+01	2,577E-02	0,589	1,10E-04	0,564	4,92E-03	0,850	4,739E-04	5,49E-01	5,01E-01	-4,80E-02	6,68E-03	-4,80E-02	
91	2,0308	0,247	3,121	0,821	4,51E+00	6,032E-03	0,739	9,12E-05	0,729	1,15E-03	0,919	7,546E-04	8,09E-01	1,00E+00	1,94E-01	2,14E-02	1,94E-01	
93	2,0284	0,318	6,284	0,847	7,91E+00	1,098E-02	0,680	1,08E-04	0,665	2,14E-03	0,894	7,576E-04	8,35E-01	1,00E+00	1,68E-01	1,60E-02	1,68E-01	
92	2,0347	0,342	9,304	0,872	1,10E+01	1,556E-02	0,644	1,10E-04	0,625	2,99E-03	0,878	7,651E-04	8,57E-01	1,00E+00	1,44E-01	1,37E-02	1,44E-01	
94	2,0305	0,354	12,358	0,880	1,45E+01	2,040E-02	0,614	1,09E-04	0,593	3,80E-03	0,863	7,595E-04	8,66E-01	1,00E+00	1,36E-01	1,22E-02	1,36E-01	
95	2,0327	0,373	17,099	0,896	1,77E+01	2,679E-02	0,585	1,09E-04	0,560	5,00E-03	0,848	7,592E-04	8,81E-01	1,00E+00	1,20E-01	1,06E-02	1,20E-01	



ANNEXE 8

METHODE A FORCE IONIQUE CONSTANTE

Vérification des titres de CaCl₂ et de KCl

CaCl ₂ mol L ⁻¹	titre Cl dosé	CaCl ₂ titre réel mol.L ⁻¹
4,00E-02	7,02E-02	3,51E-02
1,20E-01	2,10E-01	1,05E-01
1,60E-01	2,76E-01	1,38E-01
2,00E-01	3,40E-01	1,70E-01
2,00E-02	3,44E-02	1,72E-02

AgNO₃(M) 0,00201557

KCl mol L ⁻¹	titre cl dosé ou KCl réel
1,00E-03	1,27E-03
1,00E-02	1,02E-02
6,00E-02	5,97E-02
6,00E-03	6,01E-03

Methode LCSC avec plus de valeurs (mise à l'équilibre pendant 2 jours et 7 jours)

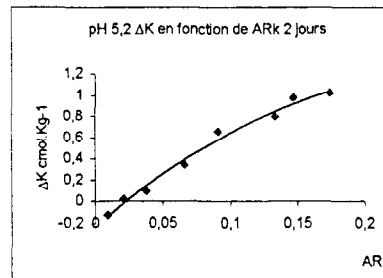
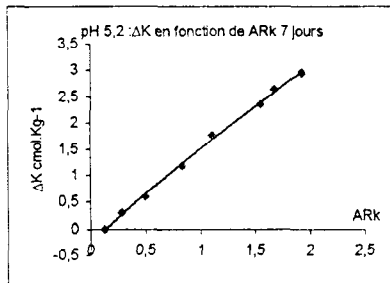
Pit du sol 5.2

Tubes	m. sol pesée en g	m.en tenant compte du Fac.Hum.	VOLUMES PRELEVES (ml)			K+ ajouté mol.L-1	K+ ajouté mg.L-1	Ca2+ ajouté mol.L-1	Ca2+ ajouté mg.L-1	pH micro-électrode		AgNO3 (M) Cl ajouté mol.L-1	2,027E-03 Volume à prélever (ml)	Volume de AgNO3 versé ml	Cl- dosé mol.L-1		
			KCl mol.L-1							CaCl2 mol.L-1						solution	sol
			5,97E-02	6,01E-03	1,72E-02					surnageante							
2 jours																	
79	2,0018	2,0298	1,000	0	5,97E-03	234	0,00E+00	0	5,333	5,136	5,97E-03	0,400	0,3365	6,8155E-03			
80	2,0064	2,0345	0,900	0,100	5,37E-03	211	1,72E-04	7	5,153	5,067	5,72E-03	0,500	0,3925	6,3678E-03			
81	2,0028	2,0308	0,800	0,200	4,78E-03	187	3,44E-04	14	5,282	5,144	5,47E-03	0,500	0,3790	6,1454E-03			
82	2,0032	2,0312	0,600	0,400	3,58E-03	141	6,89E-04	28	5,295	5,149	4,96E-03	0,600	0,4090	5,5321E-03			
83	2,0066	2,0347	0,400	0,600	2,39E-03	94	1,03E-03	42	5,244	5,072	4,45E-03	0,600	0,3730	5,0448E-03			
84	2,0021	2,0301	0,200	0,800	1,19E-03	47	1,38E-03	56	5,269	5,124	3,95E-03	0,600	0,3300	4,4636E-03			
85	2,0043	2,0323		1,000	0,900	6,01E-04	24	1,55E-03	63	5,142	5,099	3,70E-03	0,600	0,3000	4,0474E-03		
86	2,0046	2,0326		0	1,000	0,00E+00	0	1,72E-03	70	5,228	5,099	3,44E-03	0,600	0,2780	3,7613E-03		
7 jours																	
87	2,0019	2,0299	1,000	0	5,97E-03	234	0,00E+00	0	5,320	5,190	5,97E-03	0,400	0,3265	6,5650E-03			
88	2,0031	2,0311	0,900	0,100	5,37E-03	211	1,72E-04	7	5,346	5,285	5,72E-03	0,400	0,3120	6,2710E-03			
89	2,0070	2,0351	0,800	0,200	4,78E-03	187	3,44E-04	14	5,259	5,199	5,47E-03	0,400	0,3110	6,2568E-03			
90	2,0040	2,0320	0,600	0,400	3,58E-03	141	6,89E-04	28	5,259	5,190	4,96E-03	0,500	0,5100	5,6476E-03			
91	2,0007	2,0287	0,400	0,600	2,39E-03	94	1,03E-03	42	5,182	5,190	4,45E-03	0,500	0,3080	4,9554E-03			
92	2,0025	2,0305	0,200	0,800	1,19E-03	47	1,38E-03	56	5,294	5,268	3,95E-03	0,600	0,3320	4,4523E-03			
93	2,0024	2,0304		1,000	0,900	6,01E-04	24	1,55E-03	63	5,234	5,225	3,70E-03	0,600	0,3020	4,0464E-03		
94	2,0025	2,0305		0	1,000	0,00E+00	0	1,72E-03	70	5,251	5,225	3,44E-03	0,600	0,2800	3,7550E-03		

Equation Huckel Debye $\bar{\alpha}$ ptt d'usol.

tubes	sol (avec fac hum) en g	sol (avec fac hum) kg	sol (avec fac hum) Kg	Ca ²⁺ mol.L-1	K ⁺ mol.L-1	Mg ²⁺ mol.L-1	Cl ⁻ mol.L-1	i mol.L-1	zcharge mol.L-1	lcharge mol.L-1	Ca ²⁺ mol.L-1	Mg ²⁺ mol.L-1	K ⁺ mol.L-1	Cl ⁻ mol.L-1	K ⁺ cmol.kg-1	K ⁺ ajouté cmol.kg-1	K ⁺ ajouté mol.L-1	ΔK	Ark	
7 jours	87	2,0299	0,0020299	0,0020299	4,5076E-04	3,9012E-03	1,5285E-04	6,5650E-03	0,0064	0,7054	0,9165	3,1798E-04	1,0783E-04	3,5752E-03	6,0165E-03	1,9218E+00	2,9414E+00	5,9707E-03	1,020	0,173
	88	2,0311	0,00203112	0,00203112	4,7983E-04	3,3928E-03	1,5396E-04	6,2710E-03	0,0061	0,7116	0,9184	3,4143E-04	1,0955E-04	3,1161E-03	5,7596E-03	1,6704E+00	2,8457E+00	5,3736E-03	0,975	0,147
	89	2,0351	0,00203507	0,00203507	5,0624E-04	3,1445E-03	1,5187E-04	6,2568E-03	0,0060	0,7131	0,9189	3,6100E-04	1,0830E-04	2,8896E-03	5,7496E-03	1,5451E+00	2,3471E+00	4,7766E-03	0,802	0,133
	90	2,0320	0,00203203	0,00203203	5,5452E-04	2,2463E-03	1,6167E-04	5,6476E-03	0,0054	0,7254	0,9229	4,0227E-04	1,1728E-04	2,0731E-03	5,2121E-03	1,1054E+00	1,7630E+00	3,5824E-03	0,658	0,091
	91	2,0287	0,00202868	0,00202868	6,0903E-04	1,6949E-03	1,6062E-04	4,9554E-03	0,0049	0,7362	0,9263	4,4837E-04	1,1825E-04	1,5700E-03	4,5902E-03	8,3548E-01	1,1773E+00	2,3883E-03	0,342	0,066
	92	2,0305	0,00203051	0,00203051	6,6018E-04	1,0078E-03	1,6025E-04	4,4523E-03	0,0044	0,7473	0,9298	4,9335E-04	1,1975E-04	9,3701E-04	4,1396E-03	4,9632E-01	5,8810E-01	1,1941E-03	0,092	0,038
	93	2,0304	0,00203041	0,00203041	6,8619E-04	5,6416E-04	1,6153E-04	4,0464E-03	0,0040	0,7562	0,9325	5,1891E-04	1,2215E-04	5,2609E-04	3,7734E-03	2,7786E-01	2,9611E-01	6,0122E-04	0,018	0,021
	94	2,0305	0,00203051	0,00203051	6,9523E-04	2,4703E-04	1,5953E-04	3,7550E-03	0,0037	0,7636	0,9348	5,3089E-04	1,2182E-04	2,3092E-04	3,5102E-03	1,2166E-01	0,0000E+00	0,0000E+00	-0,122	0,009

2 jours	79	2,02979697	0,0020298	0,0045076	0,00390116	0,00015285	0,00681554	0,00656578	0,70322162	0,91574183	0,00031698	0,00010749	0,00357245	0,00624128	1,92194524	2,94152572	0,0059707	1,01958048	0,17339669	1,01958048
	80	2,03446131	0,00203446	0,0047983	0,00339282	0,00015396	0,0063678	0,006147878	0,71068419	0,91816168	0,00034101	0,00010941	0,00311516	0,00584667	1,66767517	2,64130361	0,00537363	0,97362844	0,14678145	0,97362844
	81	2,03081096	0,00203081	0,00050624	0,00314446	0,00015187	0,0061454	0,005961136	0,71414103	0,91927616	0,00036152	0,00010845	0,00289062	0,00564932	1,54837529	2,35204561	0,00477655	0,80367031	0,13333761	0,80367031
	82	2,03121655	0,00203122	0,00055452	0,0022463	0,00016167	0,0055321	0,005321575	0,72661056	0,92326299	0,00040292	0,00011747	0,00207393	0,00510758	1,10589103	1,76368196	0,00358242	0,65779094	0,09091386	0,65779094
	83	2,03466411	0,00203466	0,00060903	0,00169492	0,00016062	0,0050448	0,004909167	0,73523378	0,92599014	0,00044778	0,00011809	0,00156948	0,00467144	0,83302224	1,17379571	0,00238828	0,34077347	0,06597743	0,34077347
	84	2,03010117	0,0020301	0,00066018	0,00100779	0,00016025	0,0044636	0,004376547	0,7471658	0,92972444	0,00049326	0,00011973	0,00093697	0,00414992	0,49642261	0,58821699	0,00119414	0,09179438	0,03784384	0,09179438
	85	2,03233194	0,00203233	0,00068619	0,00056416	0,00016153	0,0040474	0,004001221	0,7561993	0,93252196	0,0005189	0,00012215	0,00052609	0,00377429	0,2775921	0,29582766	0,00060122	0,01823556	0,0207786	0,01823556
	86	2,03263614	0,00203264	0,00069523	0,00024703	0,00015953	0,0037613	0,003713696	0,76352448	0,9347721	0,00053083	0,00012181	0,00023092	0,00351596	0,1215321	0	0	-0,1215321	0,00903902	-0,1215321



17/07/98 METHODE LCSC pH VARIABLE
 Fac Hum 1,0139859 AgNO3 (M) 2,013E-03

ACTDE pH 4 et pH 4.3

Tubes	masse de sol pesée en g	masse de sol en tenant du fac. Hum	VOLUMES PRELEVES (ml)			pH=4	Volume total ml	Cl- ajouté mol.L-1	Volume à prélever ml	Volume AgNO3 versé ml	Cl- dosé mol.L-1	Ca2+ ajouté mol.L-1	K+ ajouté mol.L-1	K+ ajouté mg.L-1	pH solution	sol
			KCL mol.L-1	6,01E-03	CaCl2 mol.L-1											
16	2,0037	2,0317	1,000		0	0,500	1,097E-02	0,200	0,289	1,1646E-02	0	5,971E-03	233	3,949	3,915	
17	2,0055	2,0335	0,900		0,100	0,500	1,072E-02	0,200	0,284	1,1444E-02	1,722E-04	5,374E-03	210	3,915	3,88	
18	2,0051	2,0331	0,800		0,200	0,500	1,047E-02	0,200		1,1105E-02	3,444E-04	4,777E-03	187	3,958	3,906	
19	2,0035	2,0315	0,600		0,400	0,500	9,960E-03	0,300	0,385	1,0335E-02	6,888E-04	3,582E-03	140	3,958	3,923	
20	2,0045	2,0325	0,400		0,600	0,500	9,455E-03	0,300	0,366	9,8340E-03	1,033E-03	2,388E-03	93	3,967	3,914	
21	2,0053	2,0333	0,200		0,800	0,500	8,949E-03	0,300	0,344	9,2281E-03	1,378E-03	1,194E-03	47	3,94	3,888	
22	2,006	2,0341		1,000	0,900	0,500	8,701E-03	0,300	0,328	8,8091E-03	1,550E-03	6,012E-04	24	4,036	3,975	
23	2,0045	2,0325		0	1,000	0,500	8,444E-03	0,300	0,327	8,7707E-03	1,722E-03	0,000E+00	0	3,958	3,949	

Tubes	masse de sol pesée en g	masse de sol en tenant du fac. Hum	VOLUMES PRELEVES (ml)			pH=4.3	Volume total ml	Cl- ajouté mol.L-1	Volume à prélever ml	Volume AgNO3 versé ml	Cl- dosé mol.L-1	Ca2+ ajouté mol.L-1	Ca2+ ajouté mg.L-1	K+ ajouté mol.L-1	K+ ajouté mg.L-1	pH solution	sol
			KCL mol.L-1	6,01E-03	CaCl2 mol.L-1												
40	2,0080	2,0361	1,000		0,000	0,250	8,471E-03	0,400	0,4525	9,1062E-03	0,000E+00	0	5,971E-03	2,334E+02	4,603	4,56	
41	2,0010	2,0290	0,900		0,100	0,250	8,218E-03	0,400	0,431	8,6820E-03	1,722E-04	7	5,374E-03	2,101E+02	4,62	4,603	
42	1,9995	2,0275	0,800		0,200	0,250	7,965E-03	0,400	0,419	8,4358E-03	3,444E-04	14	4,777E-03	1,868E+02	4,629	4,603	
43	2,0031	2,0311	0,600		0,400	0,250	7,460E-03	0,500	0,500	8,0451E-03	6,888E-04	28	3,582E-03	1,401E+02	4,611	4,568	
44	1,9996	2,0276	0,400		0,600	0,250	6,955E-03	0,500	0,451	7,2613E-03	1,033E-03	42	2,388E-03	9,338E+01	4,629	4,586	
45	2,0025	2,0305	0,200		0,800	0,250	6,449E-03	0,600	0,513	6,8833E-03	1,378E-03	56	1,194E-03	4,669E+01	4,594	4,577	
46	2,0001	2,0281		1,000	0,900	0,250	6,201E-03	0,600	0,483	6,4753E-03	1,550E-03	63	6,012E-04	2,351E+01	4,629	4,577	
47	2,0081	2,0362		0,000	1,000	0,250	5,944E-03	0,600	0,466	6,2558E-03	1,722E-03	70	0,000E+00	0,000E+00	4,577	4,56	

CHAUX pH 5.5 et pH 6

AgNO3 (M) 2,013E-03

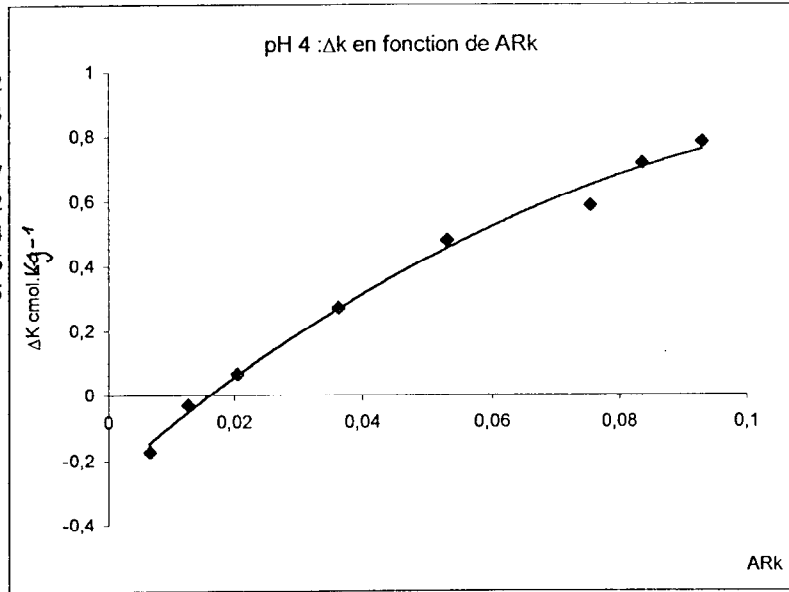
Tubes	masse de sol pesée en g	masse de sol en tenant du fac. Hum	MES PRELEVES (ml)			pH=5.50	Volume total ml	Cl- ajouté mol.L-1	Volume à prélever ml	Volume AgNO3 versé ml	Cl- dosé mol.L-1	Ca2+ ajouté mol.L-1	Ca2+ ajouté mg.L-1	K+ ajouté mol.L-1	K+ ajouté mg.L-1	pH solution	sol
			KCL mol.L-1	6,01E-03	CaCl2 mol.L-1												
48	2,0083	2,0364	1,000		0	0,500	6,634E-03	0,400	0,353	7,1080E-03	2,443E-03	97,892	6,634E-03	259	5,882	5,66	
49	2,0090	2,0371	0,900		0,100	0,500	6,353E-03	0,400	0,3715	7,4751E-03	2,634E-03	105,561	5,971E-03	233	5,847	5,587	
50	1,9990	2,0270	0,800		0,200	0,500	6,073E-03	0,400	0,336	6,7697E-03	2,825E-03	113,229	5,307E-03	208	5,813	5,587	
51	2,0015	2,0295	0,600		0,400	0,500	5,511E-03	0,400	0,363	5,8372E-03	3,208E-03	128,565	3,980E-03	156	5,83	5,648	
53	2,0077	2,0358	0,200		0,800	0,500	4,388E-03	0,500	0,349	4,6830E-03	3,973E-03	159,238	1,327E-03	52	5,795	5,622	
54	2,0057	2,0338		1,000	0,900	0,500	4,112E-03	0,500	0,313	4,2060E-03	4,165E-03	166,907	6,680E-04	26	5,882	5,613	
55	2,0047	2,0327		0	1,000	0,500	3,827E-03	0,600	0,305	4,0988E-03	4,356E-03	174,575	0,000E+00	0	5,839	5,605	
Tubes	masse de sol pesée en g	masse de sol en tenant du fac. Hum	MES PRELEVES (ml)			pH=6	Volume total ml	Cl- ajouté mol.L-1	Volume à prélever ml	Volume AgNO3 versé ml	Cl- dosé mol.L-1	Ca2+ ajouté mol.L-1	Ca2+ ajouté mg.L-1	K+ ajouté mol.L-1	K+ ajouté mg.L-1	pH solution	sol
			KCL mol.L-1	6,01E-03	CaCl2 mol.L-1												
56	2,0050	2,0330	1,000		0	1,000	6,634E-03	0,400	0,342	6,8877E-03	4,885E-03	195,785	6,634E-03	259	6,177	6,116	
57	2,0055	2,0335	0,900		0,100	1,000	6,353E-03	0,400	0,322	6,4745E-03	5,076E-03	203,453	5,971E-03	233	6,133	6,090	
58	2,0064	2,0345	0,800		0,200	1,000	6,073E-03	0,400	0,305	6,1314E-03	5,268E-03	211,121	5,307E-03	208	6,194	6,142	
59	2,0059	2,0340	0,600		0,400	1,000	5,511E-03	0,500	0,352	5,6714E-03	5,650E-03	226,458	3,980E-03	156	6,220	6,185	
60	1,9998	2,0278	0,400		0,600	1,000	4,950E-03	0,500	0,316	5,0951E-03	6,033E-03	241,794	2,654E-03	104	6,116	6,090	
61	2,0000	2,0280	0,200		0,800	1,000	4,388E-03	0,600	0,33	4,4252E-03	6,416E-03	257,131	1,327E-03	52	6,112	6,073	
62	2,0035	2,0315		1,000	0,900	1,000	4,112E-03	0,600	0,312	4,1836E-03	6,607E-03	264,799	6,680E-04	26	6,177	6,107	
63	2,0047	2,0327		0	1,000	1,000	3,827E-03	0,600	0,296	3,9726E-03	6,798E-03	272,467	0,000E+00	0	6,125	6,073	

Equation de Debby-Huckel

pH 4 tubes	masse de sol en tenant du fac. Hum g	masse de sol en tenant du fac. Hum kg	spectro conc. Ca2+ mol.L-1	spectro conc. K+ mol.L-1	spectro conc. Mg2+ mol.L-1	titrimère conc. Cl- mol.L-1	i mol.L-1	fk pour 2 charges	fk pour 1charge	activité Ca2+	activité Mg2+	activité K+	spectro conc. K+ cmol.kg-1	conc. K+ ajouté cmol.kg-2	K+ ajouté mol.L-1	Ark	ΔK
	16	2,0317	0,002031724	2,5389E-03	4,3768E-03	3,1031E-04	1,1646E-02	0,013709807	0,611188514	0,88418633	1,5517E-03	1,8966E-04	3,8699E-03	2,154209615	2,938736427	5,9707E-03	9,2736E-02
17	2,0335	0,002033549	2,4979E-03	3,9115E-03	3,0840E-04	1,1444E-02	0,01329028	0,6153262996	0,885692249	1,5371E-03	1,8978E-04	3,4643E-03	1,923461793	2,642488936	5,3736E-03	8,3366E-02	0,719027143
18	2,0331	0,002033143	2,5800E-03	3,5827E-03	3,1233E-04	1,1105E-02	0,013128445	0,617002314	0,886281529	1,5918E-03	1,9271E-04	3,1753E-03	1,762143354	2,349347635	4,7766E-03	7,5165E-02	0,587204281
19	2,0315	0,002031521	2,7571E-03	2,6060E-03	3,0975E-04	1,0335E-02	0,012604249	0,622428226	0,888223624	1,7161E-03	1,9280E-04	2,3147E-03	1,282790566	1,763417872	3,5824E-03	5,2979E-02	0,480627307
20	2,0325	0,002032535	2,9682E-03	1,8354E-03	3,1125E-04	9,8340E-03	0,012393636	0,624660167	0,889018817	1,8541E-03	1,9443E-04	1,6317E-03	0,903017077	1,175025429	2,3883E-03	3,6051E-02	0,272008352
21	2,0333	0,002033346	3,1112E-03	1,0587E-03	3,0689E-04	9,2281E-03	0,011979536	0,629139802	0,890608407	1,9574E-03	1,9308E-04	9,4286E-04	0,520655666	0,58727833	1,1941E-03	2,0332E-02	0,066622664
22	2,0341	0,002034056	3,2167E-03	6,6239E-04	3,0306E-04	8,8091E-03	0,011775312	0,63139529	0,891405551	2,0310E-03	1,9135E-04	5,9046E-04	0,325648318	0,295576958	6,0122E-04	1,2525E-02	-0,030071361
23	2,0325	0,002032535	3,3113E-03	3,4866E-04	3,1809E-04	8,7707E-03	0,011818449	0,630916266	0,891236431	2,0891E-03	2,0069E-04	3,1074E-04	0,171540653	0	0,0000E+00	6,4938E-03	-0,171540653
pH 5	masse de sol en tenant du fac. Hum g	masse de sol en tenant du fac. Hum kg	spectro conc. Ca2+ mol.L-1	spectro conc. K+ mol.L-1	spectro conc. Mg2+ mol.L-1	titrimère conc. Cl- mol.L-1	i mol.L-1	fk pour 2 charges	fk pour 1charge	activité Ca2+	activité Mg2+	activité K+	spectro conc. K+ cmol.kg-1	conc. K+ ajouté cmol.kg-2	K+ ajouté mol.L-1	Ark	ΔK
48	2,036387883	0,002036388	1,1178E-03	4,0487E-03	1,5730E-04	7,1080E-03	0,008128586	0,678089833	0,907448126	0,000757983	0,000106664	0,003674018	1,988195148	2,932005268	0,0059707	0,124945888	0,94381012
49	2,037097673	0,002037098	1,2039E-03	4,1255E-03	1,6311E-04	7,4751E-03	0,008534292	0,672171203	0,905461472	0,000809229	0,000109641	0,003735451	2,025168862	2,637885297	0,00537363	0,123229919	0,612716435
50	2,026957814	0,002026958	1,2401E-03	3,2826E-03	1,6053E-04	6,7697E-03	0,007827369	0,682631315	0,908963725	0,000846519	0,000109586	0,002983739	1,619457482	2,35651673	0,00477656	0,096495721	0,737059248
51	2,029492779	0,002029493	1,3524E-03	2,3553E-03	1,6198E-04	5,8372E-03	0,007124914	0,693759058	0,912645605	0,000938214	0,000112374	0,002149519	1,160517132	1,765179969	0,00358242	0,066317009	0,604662837
53	2,035779491	0,002035779	1,5799E-03	8,0482E-04	1,6295E-04	4,6830E-03	0,006229658	0,709194443	0,917680136	0,00112047	0,000115566	0,000738571	0,395339367	0,586576299	0,00119414	0,021007606	0,191236932
54	2,03375152	0,002033752	1,5395E-03	5,3281E-04	1,5784E-04	4,2060E-03	0,005764083	0,717875284	0,920475535	0,001105168	0,000113309	0,000490443	0,261986271	0,295621168	0,00060122	0,014050119	0,033634897
55	2,032737534	0,002032738	1,6353E-03	1,8875E-04	1,6013E-04	4,0988E-03	0,005734661	0,718440763	0,920656749	0,001174874	0,000115045	0,000173775	0,092855737	0	0	0,004838453	-0,092855737
pH 4.3	masse de sol en tenant du fac. Hum g	masse de sol en tenant du fac. Hum kg	spectro conc. Ca2+ mol.L-1	spectro conc. K+ mol.L-1	spectro conc. Mg2+ mol.L-1	titrimère conc. Cl- mol.L-1	i mol.L-1	fk pour 2 charges	fk pour 1charge	activité Ca2+	activité Mg2+	activité K+	spectro conc. K+ cmol.kg-1	conc. K+ ajouté cmol.kg-2	K+ ajouté mol.L-1	Ark	ΔK
40	2,036083687	2,0361E-03	1,7068E-03	4,2033E-03	2,3538E-04	9,1062E-03	1,0539E-02	0,645761529	0,896433426	1,1022E-03	1,5200E-04	3,7680E-03	1,857956858	2,639198985	0,0059707	0,106397059	0,781242127
41	2,028985786	2,0290E-03	1,7172E-03	3,5852E-03	2,4462E-04	8,6820E-03	1,0057E-02	0,651725529	0,898496073	1,1191E-03	1,5943E-04	3,2213E-03	1,590273352	2,383588408	0,00537363	0,090088183	0,793315056
42	2,027464807	2,0275E-03	1,7775E-03	3,2268E-03	2,4184E-04	8,4358E-03	9,8700E-03	0,654101876	0,899313988	1,1627E-03	1,5818E-04	2,9019E-03	1,43237365	2,120334708	0,00477656	0,079845044	0,687961058
43	2,031115156	2,0311E-03	1,9452E-03	2,4868E-03	2,4431E-04	8,0451E-03	9,6450E-03	0,65700696	0,900310868	1,2780E-03	1,6051E-04	2,2389E-03	1,101929237	1,587393009	0,00358242	0,059030834	0,485463773
44	2,027566206	2,0276E-03	2,0275E-03	1,6498E-03	2,4202E-04	7,2613E-03	8,9947E-03	0,665710651	0,903277883	1,3498E-03	1,6111E-04	1,4902E-03	0,732317765	1,060114335	0,00238828	0,038338902	0,32779657
45	2,030506765	2,0305E-03	2,2132E-03	1,0454E-03	2,3208E-04	6,8833E-03	8,8549E-03	0,667644691	0,903933226	1,4776E-03	1,5495E-04	9,4499E-04	0,463372939	0,529289544	0,00119414	0,023387995	0,065916606
46	2,028073199	2,0281E-03	2,2204E-03	6,0809E-04	2,3406E-04	6,4753E-03	8,4507E-03	0,673373516	0,905866101	1,4952E-03	1,5761E-04	5,5085E-04	0,269851519	0,266803979	0,00060122	0,01354947	-0,003047539
47	2,036185086	2,0362E-03	2,3190E-03	2,9106E-04	2,3528E-04	6,2558E-03	8,3819E-03	0,674368046	0,906200392	1,5638E-03	1,5866E-04	2,6376E-04	0,128650944	0	0	0,006355231	-0,128650944
pH 5	masse de sol en tenant du fac. Hum g	masse de sol en tenant du fac. Hum kg	spectro conc. Ca2+ mol.L-1	spectro conc. K+ mol.L-1	spectro conc. Mg2+ mol.L-1	titrimère conc. Cl- mol.L-1	i mol.L-1	fk pour 2 charges	fk pour 1charge	activité Ca2+	activité Mg2+	activité K+	spectro conc. K+ cmol.kg-1	conc. K+ ajouté cmol.kg-2	K+ ajouté mol.L-1	Ark	ΔK
56	2,03304173	2,0330E-03	1,2042E-03	3,8187E-03	1,5013E-04	6,8877E-03	8,0617E-03	0,679086609	0,907781424	8,1772E-04	1,0195E-04	3,4665E-03	1,690475006	2,936831012	0,006634111	0,114307865	1,246356006
57	2,033548722	2,0335E-03	1,2950E-03	3,3384E-03	1,5577E-04	6,4745E-03	7,8080E-03	0,682928595	0,909062671	8,8438E-04	1,0638E-04	3,0348E-03	1,47749863	2,642488936	0,0059707	0,096416008	1,164990306
58	2,03446131	2,0345E-03	1,3788E-03	3,0278E-03	1,5894E-04	6,1314E-03	7,6551E-03	0,6852885	0,909846986	9,4488E-04	1,0892E-04	2,7548E-03	1,339420272	2,34782543	0,005307289	0,084861755	1,008405158
59	2,033954317	2,0340E-03	1,4921E-03	2,2791E-03	1,6217E-04	5,6714E-03	7,2838E-03	0,691172936	0,911793897	1,0313E-03	1,1209E-04	2,0781E-03	1,008471128	1,761307995	0,003980467	0,061455925	0,752836867
60	2,027769003	2,0278E-03	1,5657E-03	1,5908E-03	1,5750E-04	5,0951E-03	6,7894E-03	0,699366739	0,914484278	1,0950E-03	1,1015E-04	1,4548E-03	0,706066989	1,177787015	0,002653644	0,041906209	0,471720026
61	2,0279718	2,0280E-03	1,6437E-03	8,8813E-04	1,5872E-04	4,4252E-03	6,2615E-03	0,708619138	0,917493971	1,1647E-03	1,1248E-04	8,1485E-04	0,394144802	0,588834618	0,001326822	0,022800642	0,194689816
62	2,031520751	2,0315E-03	1,7085E-03	6,1103E-04	1,5792E-04	4,1836E-03	6,1302E-03	0,711007281	0,918266016	1,2148E-03	1,1228E-04	5,6109E-04	0,270696633	0,295945783	0,000668022	0,015402212	0,02524915
63	2,032737534	2,0327E-03	1,7285E-03	2,5150E-04	1,5573E-04	3,9726E-03	5,8805E-03	0,71565791	0,919763919	1,2370E-03	1,1145E-04	2,3132E-04	0,111354033	0	0	0,006299433	-0,111354033

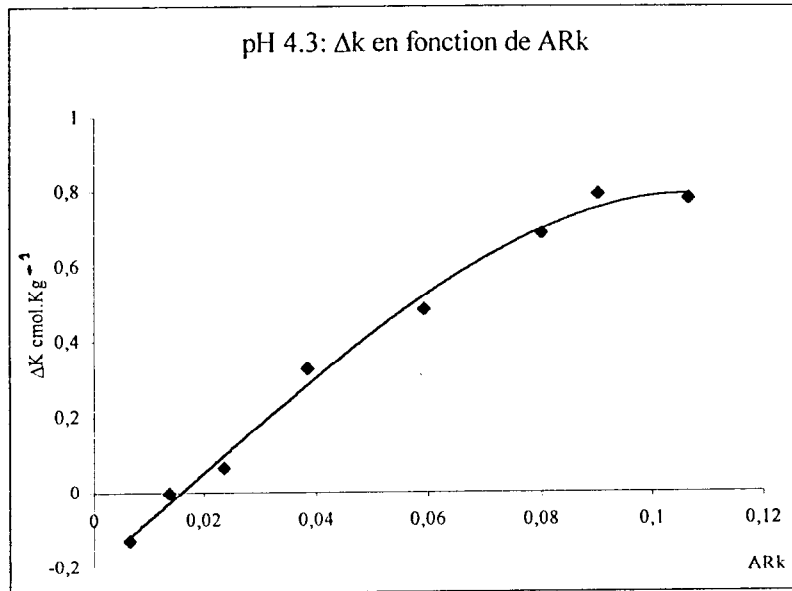
pH 4

Ark	DK
0,09273555	0,784526812
0,083366211	0,719027143
0,07516503	0,587204281
0,052979393	0,480627307
0,036051347	0,272008352
0,020332197	0,066622664
0,012525017	-0,03007136
0,006493751	-0,17154065



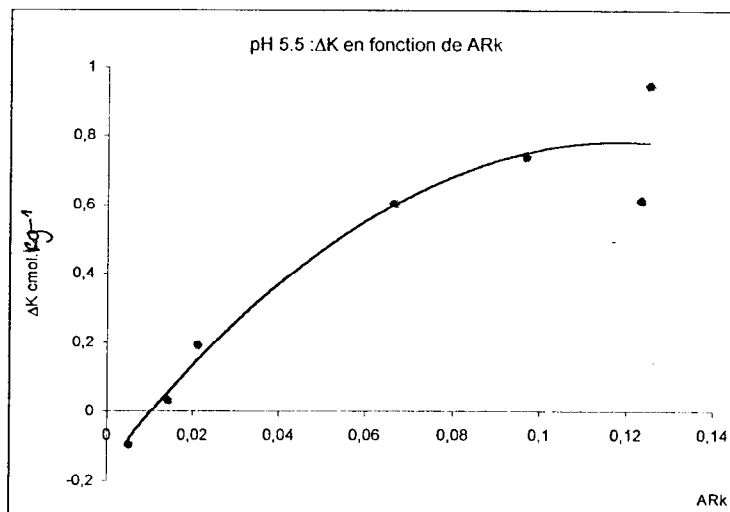
pH 4,3

Ark	DK
0,106397059	0,781242127
0,090088183	0,793315056
0,079845044	0,687961058
0,059030834	0,485463773
0,038338902	0,32779657
0,023387995	0,065916606
0,01354947	-0,00304754
0,006355231	-0,12865094



pH 5,5

Ark	DK
0,124945888	0,94381012
0,123229919	0,612716435
0,096495721	0,737059248
0,066317009	0,604662837
0,021007606	0,191236932
0,014050119	0,033634897
0,004838453	-0,09285574



pH 6

Ark	DK
0,114307865	1,246356006
0,096416008	1,164990306
0,084861755	1,008405158
0,061455925	0,752836867
0,041906209	0,471720026
0,022800642	0,194689816
0,015402212	0,02524915
0,006299433	-0,11135403

