

Essais d'utilisation en analyse des sols salés d'une électrode sensible aux ions sodium

J. SUSINI* et M. ROUAULT

avec la collaboration technique de A. KERKEB

Travail du laboratoire de chimie des sols
de la Direction des Etudes de Milieu
et de la Recherche Hydraulique (Alger)

PLAN

1. RAPPEL THÉORIQUE SUR LES ÉLECTRODES pNa
2. APPAREILLAGE, CONDITIONS OPÉRATOIRES
3. PROTOCOLE DE TRAVAIL
 - 3.1. Etalonnage de l'électrode
 - 3.2. Influence de la température et du pH
 - 3.3. Influence des ions autres que le sodium
4. MESURES SUR DES PATES SATURÉES ET DES EXTRAITS DE PATES SATURÉES
5. MESURES SUR LES EAUX D'IRRIGATION
6. CONCLUSIONS

Depuis la mise en application des premières électrodes de verre pour la mesure du pH, on avait remarqué que les mesures devenaient fausses quand elles étaient faites sur des solutions salines concentrées (effet de sels) ou quand le pH était très alcalin, principalement du fait de la présence de composés sodiques.

Cette sensibilité à certains ions a suggéré d'utiliser ce défaut, en l'amplifiant, pour construire des électrodes sensibles aux ions sodium. Depuis quelque temps, le principe de ces électrodes spécifiques connaît en analyse un développement important et prometteur, tant du fait de la facilité de la mise en

œuvre que de la grande marge de réponse, sans dilution.

Ces avantages nous ont incité à utiliser une de ces électrodes dans les analyses de terre, analyses qui réclament beaucoup de manipulations et de mesures. Il en est de même dans les mesures sur les eaux d'irrigation, où il semble que ce soit le procédé de choix.

1. RAPPEL THÉORIQUE

Une électrode de verre pour mesure du pH, associée à une électrode de référence donne une différence de potentiel qui est fonction de l'activité des ions H^+ en solution. De même, une électrode pNa donnera une différence de potentiel proportionnelle à l'activité (1) des ions Na^+ . Dans les deux cas, le phénomène est le même, la mince paroi de verre jouant le rôle d'une membrane microporeuse possédant les propriétés d'un échangeur d'ions plus ou moins sélectif.

* Chimiste ORSTOM, en service à la D.E.M.R.H., Alger.

(1) L'activité est égale à la concentration pour des solutions très diluées et est proportionnelle à la concentration pour des solutions concentrées. L'appareil doit être étalonné.

L'électrode que nous étudions est une électrode à boule construite à partir de verres enrichis en Al_2O_3 .

La relation entre l'activité (1) des ions et le potentiel de l'électrode est logarithmique et suit approximativement la loi de NERNST ;

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{Log} (\text{Na}^+).$$

Lorsque l'activité des ions augmente, le potentiel augmente positivement pour un cation : pour chaque variation d'une puissance de 10 de l'activité, soit d'un pNa, le potentiel croît de 59,2 mV (à 25° pour un ion monovalent).

Mais les électrodes spécifiques sont également plus ou moins sensibles à d'autres ions, ce qui se traduit par une valeur de force électro-motrice plus forte que celle correspondant aux ions Na^+ seuls. On a, très simplement :

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{Log} (\text{Na}^+ + \text{K}i^+ + \text{K}j^+ \dots).$$

L'électrode est d'autant plus spécifique que l'influence des ions i^+ , j^+ ... est négligeable. C'est d'ailleurs là la principale source d'erreur dans l'emploi des électrodes de ce type. Pour l'électrode de verre sensible aux ions Na^+ , la sensibilité aux autres ions se manifeste selon une échelle décroissante :



Il en découle que l'on doit opérer en milieu exempt d'ions Ag^+ et à pH 7. Pour le potassium, élément courant accompagnant Na^+ , l'erreur est de 10 % pour une concentration 10 fois supérieure à celle de Na^+ .

2. APPAREILLAGE, CONDITIONS OPÉRATOIRES

2.1. L'électrode

Elle est du type électrode de verre (2) prévue pour la mesure des activités en sodium de 1 M à

10^{-5}M , soit de 0 à 5 pNa (en mg/l : de 23 000 à 0,23). Sa résistance interne est d'environ 250 à 300 M Ω . La variation des forces électro-motrices est régulière et la pente indique entre 54 et 61 mV par pNa.

Dans des conditions d'usage intensif, il semble que l'électrode ne donne plus de mesures correctes après 1 an de fonctionnement.

2.2. L'appareil de mesure

Il est possible d'utiliser un pH-mètre ayant une graduation en mV. Ce n'est toutefois pas la solution la meilleure, et il vaut mieux utiliser un millivoltmètre possédant une grande impédance d'entrée, au moins $10^{12} \Omega$, ayant un très faible courant de polarisation, de l'ordre de pA. La résolution de l'appareil doit être telle que l'on puisse mesurer *avec précision le mV*. La gamme des mesures s'étend de +60 à -200 mV pour l'électrode pNa. L'appareil doit aussi posséder un temps de réponse très court ; on donnera la préférence à des ensembles avec circuits intégrés. Si l'appareil doit être bien choisi, l'électrode de référence doit être aussi d'excellente qualité, faute de quoi un manque de fidélité serait à craindre.

Dans notre travail, nous avons utilisé un millivoltmètre réalisé par nous [8], mais cet appareil à l'inconvénient d'utiliser des lampes qui consomment beaucoup de courant pour le filament.

3. PROTOCOLE DE TRAVAIL

3.1. Etalonnage de l'électrode

Dans cet essai, on se propose de construire la courbe de réponse de l'électrode. Pour simplifier, la température est fixée à 20°, et le pH à la neutralité. Les solutions sont préparées à partir de chlorure de sodium. Dix déterminations sont faites à des jours différents : la stabilisation des mesures est obtenue après une minute ; la moyenne et l'écart-type sont reportés dans le tableau 1.

(1) Cf. note (1), page 309.

(2) Electrode fabriquée par les établissements Tacussel.

TABLEAU 1

Concentration γ /cc de Na	1	3	5	10	20	50	100
mV moyenne	-163	-130	-124	-127	-89,6	-66,7	-50
σ Ecart-type	2,9	2,8	2,56	2,26	2,63	2,46	3,08

Concentration γ /cc	200	500	10^3	2 000	5 000	10^4	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$
mV moyenne	-32,5	-10,5	+6	+23,5	+46,5	+63,7	+81,8	+110,4
σ Ecart-type	2,46	2,15	2,20	1,9	2,3	2,3	2,3	2,1

Ces valeurs ont permis de construire la courbe de la figure 1. On constate qu'elle est linéaire de 1 γ /cm³ à 20 000 γ /cm³. L'écart-type est plus faible aux fortes valeurs et croît vers les faibles concentrations. Pour une erreur de 3 mV, l'erreur sur les concentrations est d'environ 15 %.

La pente de la courbe donne en moyenne 59 mV pour une unité de pNa.

3.2. Influence de la température et du pH

Influence de la température

En premier lieu le pH est maintenu constant et égal à 10. Cette valeur est obtenue par barbotage de gaz ammoniac dans les solutions. Par ailleurs, une étude préliminaire, avec étalon WESTON a montré la stabilité du millivoltmètre pour les températures expérimentées.

Les résultats figurent dans le tableau 2 :

Les pentes calculés d'après l'équation de NERNST donnent avec $E = 0,1985 T$ pNa ;

57,17 mV/pNa à 15°

58,16 mV/pNa à 20°

59,15 mV/pNa à 25°

Par lecture de la courbe, on obtient les valeurs :

55 mV/pNa à 15°

59 mV/pNa à 20°

62,5 mV/pNa à 25°

Ceci montre que l'électrode étudiée suit avec une bonne approximation la relation de NERNST. L'influence de la température devient très faible aux fortes concentrations, à partir de $10^4 \gamma$ /cc. Si l'on prend 20° comme température moyenne, une variation de $\pm 5^\circ$ entraîne une erreur sur la concentration de :

20 % pour 1 γ /cm³

17 % pour 10 γ /cm³

15 % pour $10^2 \gamma$ /cm³

7,5 % pour $10^3 \gamma$ /cm³

0 % pour $10^4 \gamma$ /cm³

Influence du pH

Les mesures sont faites au repos, après agitation et stabilisation. L'augmentation de pH se fait par

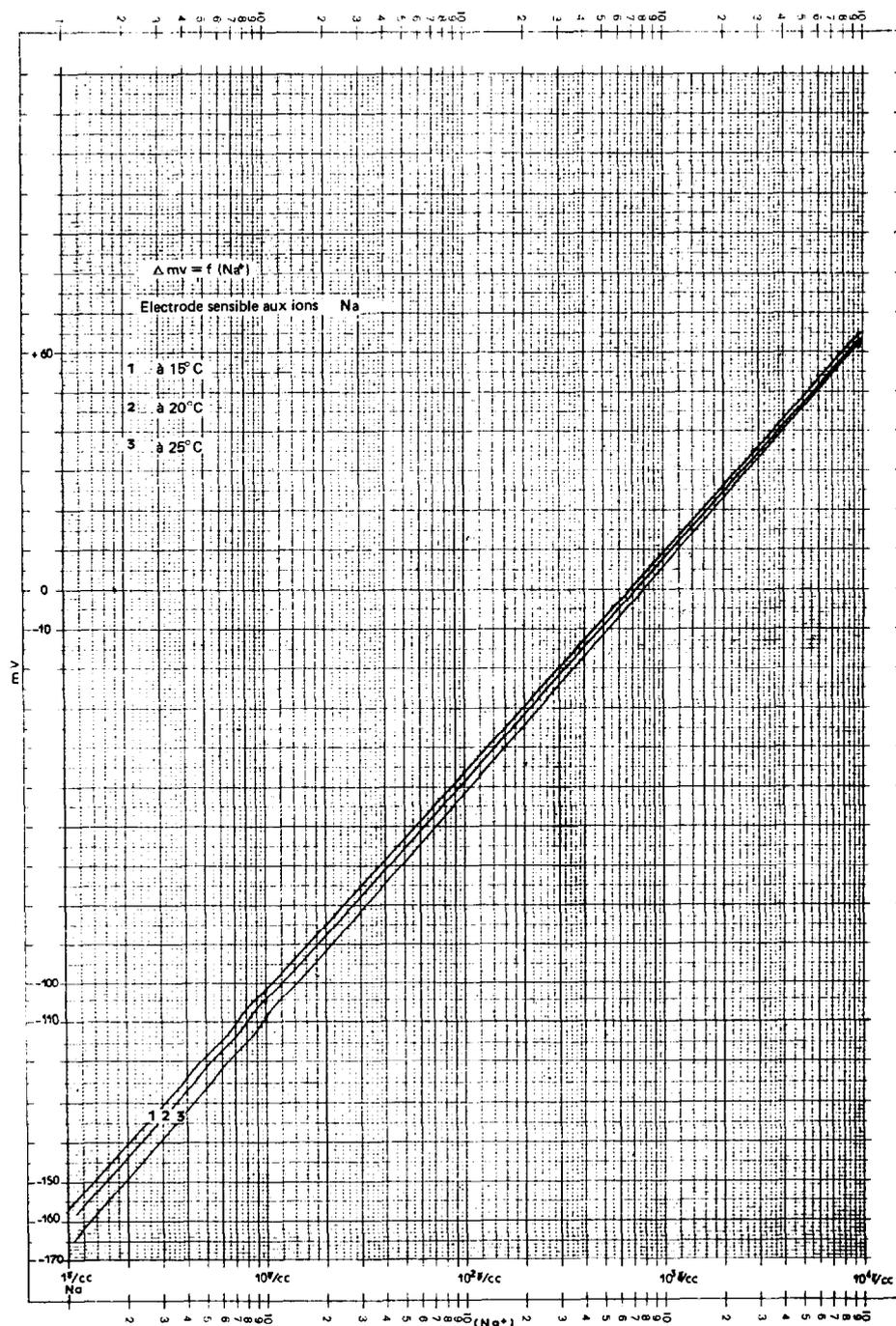


TABLEAU 2

Concentration	1 $\gamma/cm^3/Na$			10 γ/cm^3			10 ² γ/cm^3		
	15	20	25	15	20	25	15	20	25
Température (t°) ..	15	20	25	15	20	25	15	20	25
Mesure (1)	-150	-156	-162	-101	-105	-108,5	-45	-47,5	-51
Mesure (2)	-155	-157,5	-161	-102	-105	-107,5	-47,5	-50	-54
Mesure (3)	-152	-157	-161	-103,5	-106	-110,5	-47	-49,6	-52,5
Moyenne \bar{m}	-152	-156,8	-161,3	-102,1	-105,3	-108,8	-46,5	-49,0	-52,5
Moyenne de $\frac{\sum \Delta mV}{\sum \Delta t^\circ}$	+0,93 mV/°C			+0,67 mV/°C			+0,6 mV/°C		

Concentration	10 ³ γ/cm^3			10 ⁴ γ/cm^3		
	15	20	25	15	20	25
Température (t°) ..	15	20	25	15	20	25
Mesure (1)	+9	+7,5	+5	+65,3	+65	+63
Mesure (2)	+7	+5,5	+3	+61,5	+62	+61
Mesure (3)	+8	+7	+5	+64	+63,5	+62,5
Moyenne \bar{m}	+8	+6,7	+4,3	+63,6	+63,5	+62,1
Moyenne de $\frac{\sum \Delta mV}{\sum \Delta t^\circ}$	-0,37 mV/°C			-0,15 mV/°C		

TABLEAU 3

Eau	pH	5,23	6,02	6,6	7,86	8,5	9,05	9,9	10,8
	mV	-165	-195	-210	-232	-237	-238	-243	-245
1 γ/cm^3 de Na	pH	5,22	6,1	6,7	7,4	7,88	9	10,6	10,9
	mV	-140	-152	-156	-158	-160	-162	-163	-163
10 γ/cm^3	pH	5,5	6,9	7,6	8,25	8,2	10,35		
	mV	-105	-109	-110	-110	-110	-110		
100 γ/cm^3	pH	5,25	6,3	7,16	8,6	9,6	10,7		
	mV	-48	-49,5	-50	-50,5	-51	-51		
10 ³ γ/cm^3	pH	5,55	6,8	7,8	8,7	9,45	10,8		
	mV	+5,8	+5	+5	+5	+4,7	+4,7		
10 ⁴ γ/cm^3	pH	5,77	6,3	7,3	8,45	9,6	10,65		
	mV	+60,5	+60,5	+60,5	+60,1	+60	+60		

bond en utilisant un barbotage d'ammoniac. Les résultats sont portés dans le tableau 3.

On constate que pour les valeurs de pH égales ou supérieures à 8,0, la lecture en mV ne varie pratiquement plus. A partir des valeurs basiques, un barbotage, en excès, de l'ammoniac ne fait pas varier les mV, ce qui peut permettre d'utiliser ce moyen pratique d'alcalinisation.

3.3. Influence des ions autres que le sodium

Les anions

L'étude est faite avec des solutions de chlorure de sodium, sulfate de sodium, carbonate de sodium, toutes ajustées à pH 10 par barbotage d'ammoniac. Les valeurs obtenues en millivolts sont portées dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Na en γ/cm^3	1	10	100	1 000
NaCl	-160	-103	-45	+9
Na ₂ SO ₄	-160	-103	-46	+7
Na ₂ CO ₃	-163	-106	-49	+3,5

Seul l'ion CO₃²⁻ semble donner une valeur trop faible pour des concentrations fortes (1 000 γ/cm^3).

Les cations

L'élément le plus abondant dans nos échantillons est le calcium. Nous étudierons son influence sous

forme de SO₄Ca, 2H₂O (Gypse). Ce choix est justifié par le fait que les terres d'Afrique du Nord peuvent contenir beaucoup de gypse, élément assez soluble (2 g/l d'eau environ).

On compare deux solutions de chlorure de sodium ammoniacuées, l'une étant saturée de gypse. La température est maintenue constante pendant la mesure.

TABLEAU 5

Na en γ/cm^3	0	1	3	10	20	50	100	200	500	1 000
NaCl seul (mV)	-235	-162	-134	-105	-88	-63	-46	-29	-8	+8,5
NaCl + gypse (mV)	-180	-148	-131	-105	-89	-65	-48	-31,5	-9	+7,5

Les résultats obtenus montrent que l'interaction du gypse n'est sensible que pour les teneurs très faibles en sodium. Notons que ces teneurs très faibles sont rarement trouvées dans les sols même non salés.

Conclusions

— Le pH n'agit plus à partir des valeurs égales ou supérieures à 8,0.

— Les anions habituels d'un sol n'ont pas d'ac-

tion, sauf le carbonate, qui entraîne une diminution des valeurs trouvées, mais pour des concentrations qui ne se trouvent pratiquement pas dans la majorité des sols.

— Le gypse n'a une action perturbante que dans le cas de dosages portant sur de faibles teneurs en sodium, concentrations ne se trouvant pas, même dans les sols réputés les moins « salés ».

— La température peut introduire des erreurs assez importantes pour les faibles concentrations en sodium.

4. MESURES SUR DES PÂTES SATURÉES ET DANS DES EXTRAITS DE PÂTES

4.1. Obtention d'une pâte saturée

Un échantillon de 100 g de terre séchée, tamisée à 2 mm, est saturé par des additions successives d'eau distillée, en remuant bien. Le critère est que la surface de la pâte doit être luisante, la fluidité telle que la terre n'adhère pas à la spatule ; le volume d'eau nécessaire pour parvenir à ce résultat est soigneusement noté. La pâte est laissée en repos au moins 2 h, à l'abri de la dessiccation.

4.2. Obtention de l'extrait

L'extrait est obtenu à partir de la pâte centrifugée 30 mn à 3 000 tr/mn. L'extrait surnageant, clair, servira aux mesures directes.

4.3. Disposition pour la mesure

L'électrode de verre est immergée soit dans l'extrait, soit dans la boue de la pâte saturée. Dans ce dernier cas, l'électrode de référence est mise en contact par l'intermédiaire d'un pont de gélose afin d'éviter l'encrassement du poreux.

4.4. Tableau récapitulatif des essais

Tous les échantillons ont un pH ≥ 8 .

Les mesures suivantes ont été faites (tableau 6) :

Na en γ /cc

P = mesure du sodium, directement sur pâte

E = mesure sur extrait de saturation

ED = mesure sur extrait dilué de saturation

S = mesure sur extrait par spectrographie de flamme

De plus, on connaît par le rapport A/S (argile + limons fins/sables fins et grossiers), la granulométrie des échantillons, de même que la teneur en gypse et en carbonates totaux.

L'examen des résultats conduit aux remarques suivantes :

— Les rapports sodium sur extrait/sodium sur pâte sont supérieurs à 1 de 20 % environ, les mesures directes sur sol donnent toujours des chiffres inférieurs à ceux de l'extrait, surtout pour les faibles valeurs ; mais *a priori* cela n'a rien d'étonnant, la pâte saturée étant un milieu très complexe où quantité de facteurs peuvent jouer.

— Les rapports sodium spectro/sodium extrait dilué sont également supérieurs à 1.

— Les rapports sodium spectro/sodium pâte saturée sont les plus élevés.

Dans les mesures directes sur pâte, il ne faut pas s'attendre à une précision supérieure à ± 25 à 30 %. Par contre, les mesures faites sur l'extrait de saturation sont plus correctes et l'on peut espérer *mieux que 15 %* ; comme toujours, les erreurs les plus fortes sont commises sur les petites valeurs.

5. MESURES SUR LES EAUX

L'essai a été fait sur 8 échantillons différents notés de A à H. Les mesures se font à partir de la

TABLEAU 7

Valeurs du sodium en γ/cm^3

	A	B	C	D	E	F	G	H
pH	7,96	7,72	8,35	7,83	8,12	8,03	8,00	7,73
Spectro. 1	24	56	68	108	124	264	460	1 160
Spectro. 2	26	56	70	110	123	260	480	1 200
Moyenne	25	56	69	109	124	262	470	1 180
Mesure avec électrode	23	52	66	108	125	275	480	1 130
Erreur (%)	8	7,1	4,3	< 1	< 1	5	2,1	4,2

TABLEAU 6

N°	Profil	A. % S. %	Gypse (%)	Carbo- nate (%)	Pâte P	Ex. concent. E	Dilut.	Ex. dil. ED	Spect. S	E/P	ED/E	S/ED	S/P
1	AW4 13373	73/9		0,4	35	54	5	41	60	1,54	0,76	1,46	1,71
2	AW4 16592	74/10		3	23	89	5	35	55	1,70	0,90	1,57	2,39
3	AW4 16623	77/8		0,2	40	50	5	65	97,5	1,25	1,3	1,50	2,44
4	AW4 16624	78/6		0,1	61	75	5	62,5	97,5	1,21	0,83	1,56	1,60
5	BX 1091	60/22	0	29	67	82	5	67,5	97,5	1,22	0,82	1,44	1,46
6	BX 1094		32,9	3	1 300	1 700	50	1 550	1 775	1,31	0,91	1,14	1,37
7	BX 1093	77/15	0,2	31	3 040	3 700	100	3 500	4 100	1,22	0,97	1,14	1,35
8	BX 1111	81/	0,3	37	7 080	9 000	100	8 200	8 700	1,27	0,91	1,06	1,23
9	BX 311	33/60	0	25	13	13,5	2,26	14	16	1,04	1,04	1,14	1,23
10	BX 931	53/36	2,7	18	160	180	10	175	160	1,12	0,97	0,92	1,00
11	BX 681	80/6	0,5	35	70	67	10	70	80	0,96	1,04	1,14	1,14
12	BX 555		29,3	17	470		12,4	466	584			1,25	1,24
13	BX 71	39/53	0,2	30	460	490	20	480	420	1,07	0,98	0,88	0,91
14	BX 163	83/8	0,7	35	605	660	20	690	590	1,09	1,04	0,86	0,98
15	BX 805		46,4	40	840	1 050	50	825	950	1,25	0,79	1,15	1,13
16	BX 806		35,5	1	710		15,4	725	840			1,17	1,18
17	BX 683	80/11	2,2	30	830	900	50	975	1 075	1,08	1,08	1,10	1,30
18	BX 945		22,6	18	1 850	2 100	100	2 100	2 700	1,13	1,00	1,22	1,37

TABLEAU 6 (suite)

N°	Profil	A. % S. %	Gypse (%)	Carbo- nate (%)	Pâte P	Ex. concent. E	Dilut.	Ex. dil. ED	Spect. S	E/P	ED/E	S/ED	S/P
19	<u>BX</u> 1063	25/65	1,3	19	5 700	6 800	200	6 900	7 800	1,19	1,01	1,29	1,46
20	<u>BX</u> 871	60/20	0,8	23	24000	27000	1 000	21000	25000	1,12	0,78	1,28	1,04
21	<u>BX</u> 944		26,8	14	2 650	2 950	100	3 200	3 600	1,11	1,08	1,16	1,36
22	<u>BX</u> 874	30/64	2,7	42	7 600	8 500	200	9 200	10300	1,12	1,08	1,16	1,36
23	<u>BX</u> 872	54/35	0,9	18	10000	11 500	500	11 000	11 250	1,15	0,96	1,02	1,13
24	<u>BX</u> 873	73/21	2,5	38	7 300	8 000	200	9 200	9 700	1,10	1,15	1,05	1,33
25	<u>BX2</u> 2404	60/20	traces	65	205	220	10	220	265	1,07	1,00	1,20	1,29
26	<u>BU3</u> 7683		16	28,8	820	1 000	20	1 000	1 020	1,22	1,00	1,02	1,24
27	<u>BR14 A</u> 712	32/26		31	140	180	10	170	190	1,29	0,95	1,12	1,36
28	<u>BU3</u> 3063		40	20,5	415	520	10	520	560	1,25	1,00	1,08	1,35
29	<u>AW2</u> 6742				37	52	5	50	52	1,40	0,96	1,05	1,42
30	<u>AW2</u> 7663				29	30	5	36	45	1,03	1,20	1,25	1,55
31	<u>AW5</u> 19241	46/40		12	15	19	10	18	26,8	0,92	1,42	1,42	1,31
32	<u>AW2</u> 6133				212	240	5	282	350	1,13	1,17	1,24	1,65
<i>Moyennes :</i>										1,20	0,99	1,20	1,37
										<i>m₁</i>	<i>m₂</i>	<i>m₃</i>	<i>m₄</i>

droite étalon moyenne (correction de température faite). Les valeurs sont comparées à deux mesures par spectrophotométrie de flamme (2 appareils différents) (tableau 7).

La concordance est très bonne dans toutes les mesures, les écarts observés sur les sols ne se présentent pas dans le cas des eaux.

6. CONCLUSION

Dans cette étude préliminaire, limitée à un *seul type d'électrode*, nous avons voulu voir dans quelle mesure on pourrait employer une électrode de verre sensible aux ions sodium dans des déterminations

directes sur *pâte saturée*. Les essais montrent que la précision n'est pas excellente, à $\pm 25-30\%$, mais cela n'est pas énorme, en regard de la rapidité et de la simplicité d'emploi. Le procédé est intéressant du fait qu'il permet de multiplier les mesures et d'envisager des déterminations sur le terrain. En travaillant sur extrait de saturation, les résultats sont acceptables et, là aussi, la méthode est rapide et permet de travailler sans dilution.

Nous nous proposons d'utiliser d'autres types d'électrodes notamment à membrane polycristalline.

Pour les mesures sur des eaux d'irrigation la précision s'est avérée bonne.

Manuscrit reçu au S.C.D. le 31 octobre 1972.

BIBLIOGRAPHIE

- HAWTHORN (D.), RAY (N.J.), 1968. — Determination of low levels of sodium in water by using a sodium-ion responsive glass electrode. *Analyst*, vol. 93, n° 1104, pp. 158-165.
- WEBBER (M.M.), WILSON (A.L.), 1969. — The determination of sodium in high purity water with sodium responsive glass electrode. *Analyst*, vol. 93, n° 1116, pp. 209-220.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1967. — Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Monographies de chimie minérale, Gauthier Villars, Paris, XVI, 336 p.
- BOWER (C.A.), 1959 — Determination of sodium in saline solution WITH a glass electrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 23, pp. 29-31.
- DURST (R.), 1969. — Ion selective electrodes National bureau of standards Washington.
- PUNGOR (E.), TOTH (K), 1970. — Ions selective, electrodes. *Analyst*, vol. 95, n° 1132, pp. 625-648.
- NICOLSKY, 1937. — *Acta physicochim U.R.S.S.* 7 - 597.
- SUSINI (J.), 1968. — Réalisation d'un millivoltmètre à forte impédance. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. 6, n° 3-4: 379-384.