



Commission Scientifique des Sciences de l'Ingénieur  
et de la Communication (CS7)

Mission Technique Equipements et Infrastructures Scientifiques (MTEIS)

---

**JOURNEES LABORATOIRES**

---

**CENTRE ORSTOM de MONTPELLIER**  
**19-21 Septembre 1989**

---

"La qualité des analyses au Laboratoire"



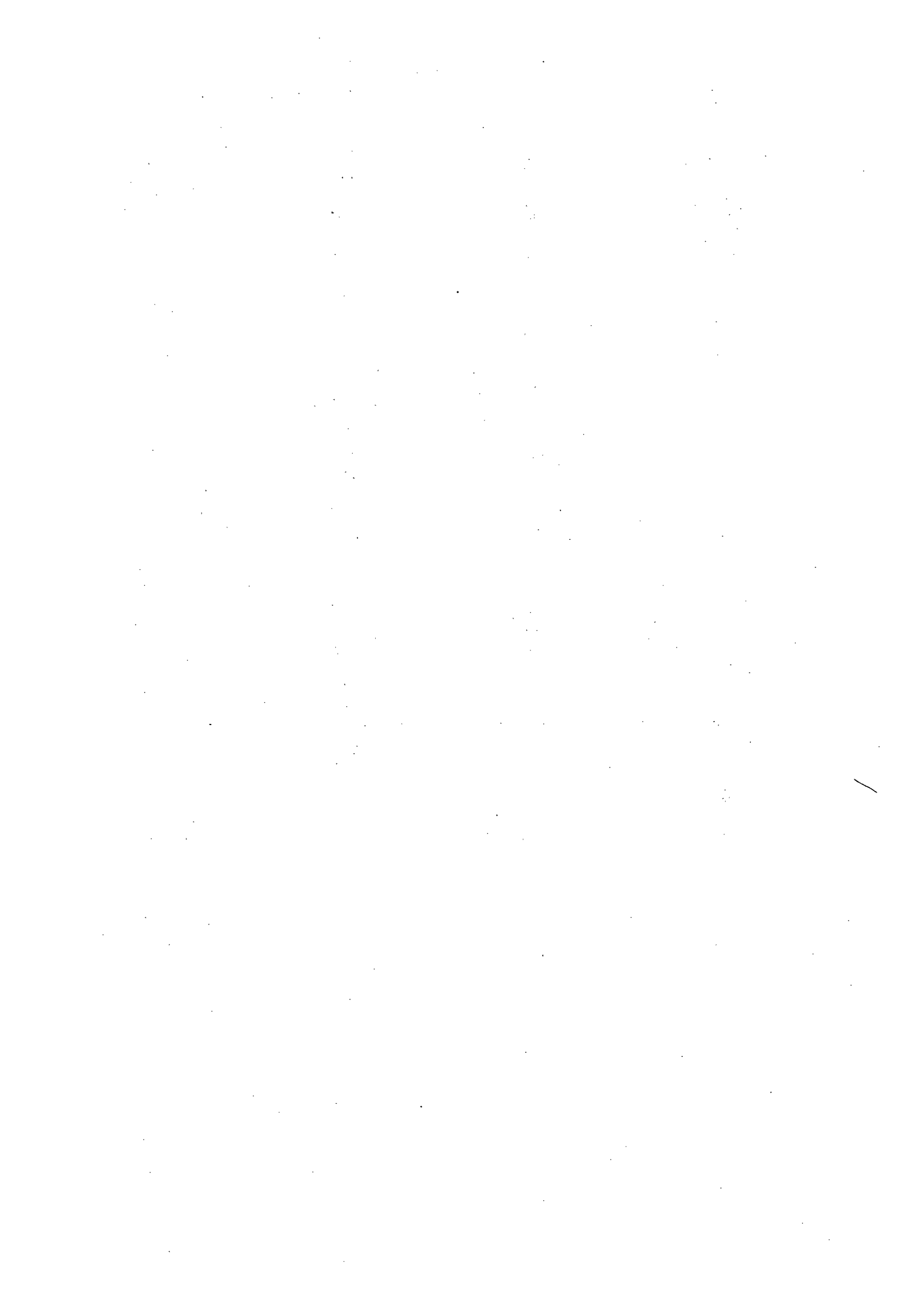
## TABLE des MATIERES

---

	Page
<b>- Programme des Journées Laboratoires</b>	
<b>- Liste des participants</b>	
- La qualité des résultats d'un Laboratoire par A. MONTIEL (SAGEP)	1
- Quel crédit accorder aux résultats obtenus en analyse de traces par A. LAMOTTE (CNRS)	53
- Le contrôle de qualité dans l'analyse élémentaire minérale des matériaux silicatés et des végétaux (majeurs et traces) par C. RIANDEY, P. ALPHONSE, M.L. RICHARD, G. CAS (ORSTOM - Bondy)	66
- Problématiques expérimentales et méthodes statistiques par Y. ESCOUFIER (USTL - Montpellier)	85
- Bilan opération "échantillons - témoins" par C. PAYCHENG (ORSTOM - Montpellier)	92
- La Mission Technique "Equipements et Infrastructures Scientifiques" par C. PAYCHENG (ORSTOM - Montpellier)	95
- L'analyse foliaire : pourquoi ? comment ? par A. BONVALET (CIRAD/GERDAT - Montpellier)	96
- La chromatographie ionique. Théorie et mise en oeuvre par F. SONDAG (ORSTOM - Bondy)	109
- Analyse d'eaux peu minéralisées (matières dissoutes et matières en suspension dans le cadre du programme PIRAT - GBF par C. RIANDEY, J. YAZI, M.L. RICHARD (ORSTOM - Bondy)	117
- La spectroscopie NMR Haute Résolution de <sup>31</sup> P par M. GAUTHEYROU, J. GAUTHEYROU, P. QUANTIN (ORSTOM - Bondy)	131



- Détermination du complexe échangeable dans les sols salés et/ou gypseux par J. PETARD (ORSTOM - Nouméa)	155
- Compte rendu de la table ronde sur l'informatique dans les laboratoires par D. RAMBAUD (ORSTOM - Paris)	179
- Hygiène et Sécurité du Travail : une activité qui concerne surtout les laboratoires par D. RAMBAUD (ORSTOM - Paris)	185
- Application des méthodes de fractionnement granulométrique à l'étude des matières organiques des sols par C. FELLER (ORSTOM - Nancy), G. BURTIN (CPB/CNRS - Nancy), B. GERARD (CPB/CNRS - Nancy), J. BALESDENT (INRA - Versailles)	189
- Méthodologie de régénération des résines et standardisation des ultra-sons pour l'analyse et le fractionnement granulométrique des sols par G. BURTIN (CPB/CNRS - Nancy)	195
- Une application du fractionnement granulométrique en vue de la caractérisation de la matière organique et du phosphore des sols par J.Y. LAURENT (ORSTOM - Fort de France)	199
- Caractérisation physique du sol par rétractométrie en laboratoire par E. BRAUDEAU (ORSTOM - Bondy)	212
- Relations extérieures aux laboratoires par C. PAYCHENG (ORSTOM - Montpellier)	220



## PROGRAMME des JOURNEES LABORATOIRES

Mardi 19 septembre 1989

### QUALITE DES ANALYSES Président J.Y. MARTIN – Président de la CS7

- 9h - Accueil par Monsieur le Directeur du Centre ORSTOM de Montpellier.  
Allocation de bienvenue du Président de la CS7.
- 9h30 - Qu'entend-on par "assurance-qualité" d'une analyse ?  
A. MONTIEL, membre de la CS7, Responsable du Laboratoire Qualité de la Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris (SAGEP).
- 10h15 - Pause
- 10h30 - Quel crédit accorder aux résultats d'analyses de traces ?  
A. LAMOTTE, membre de la CS7, Directeur du Service Central d'Analyses du CNRS (Vernaison).
- 11h30 - Contrôle de qualité dans l'analyse minérale des matériaux silicatés et des végétaux. C. RIANDEY, Ingénieur de Recherche ORSTOM Bondy.
- 12h30 - Déjeuner
- 14h - Méthodes statistiques et Agronomie Y. ESCOUFIER, Professeur à l'USTL.
- 15h - Visite des laboratoires du Centre ORSTOM de Montpellier.  
Visite conduite par Eliane PERRAUD, Adjointe au responsable de la MTEIS.
- 16h30 - Bilan sur l'opération échantillons témoins.  
Perspectives.  
C. PAYCHENG, Ingénieur de Recherche ORSTOM Montpellier.
- 17h - La Mission Technique Equipements et Infrastructures Scientifiques.  
C. PAYCHENG





**Mercredi 20 septembre 1989**

**CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MILIEUX NATURELS  
Président D. RAMBAUD - Vice-Président de la CS7**

- 9h - Le diagnostic foliaire - Pourquoi ? Comment ?  
A. BONVALET, Chef du Laboratoire des Plantes GERDAT/CIRAD.
- 10h - Les eaux
- a) La chromatographie ionique. Théorie et mise en oeuvre. Application aux sols salés. F. SONDAG, Ingénieur de Recherche ORSTOM Bondy.
- b) Dosage de solutions peu minéralisées dans le cadre d'un grand programme de recherche.  
C. RIANDEY, Ingénieur de Recherche ORSTOM Bondy.
- 11h - Pause
- 11h15 - Les sols
- a) Le dosage du Phosphore. Des méthodes colorimétriques à la R.M.N.  
J. GAUTHEYROU adjoint au Chef du L.F.S. Bondy.
- b) Bases échangeables des sols salés et gypseux. Méthodes d'extraction.  
J. PETARD, Chef des laboratoires d'analyses ORSTOM Nouméa.
- 13h - Déjeuner
- 14h - Table ronde sur l'informatique dans les laboratoires.  
Débat animé par J.L. DUPREY avec J. DEJARDIN, C. MULLON, F. SONDAG.
- 17h - Hygiène et sécurité : une activité qui concerne les laboratoires.  
D. RAMBAUD, Inspecteur Hygiène et Sécurité.



**Jeudi 21 septembre 1989**

**INSTRUMENTATION**  
**Président C. PAYCHENG, Responsable de la MTEIS**

- 8h30 - Démonstration d'une nouvelle technique de fractionnement de la Matière Organique des sols par granulométrie.  
C. FELLER, Chercheur en Pédologie ORSTOM  
J.Y. LAURENT, Responsable du Laboratoire d'Analyses ORSTOM Fort-de-France.
- 9h45 - Analyse physique des sols par rétractométrie.  
E. BRAUDEAU, Chercheur en Pédologie ORSTOM.
- 10h30 - Pause
- 10h45 - Présentation de matériels.  
- La Société Beckman - Ses activités.  
- Une entreprise régionale "Labover" : un généraliste pour la fourniture du matériel de laboratoire.
- 12h45 - Premières conclusions.
- 13h - Déjeuner
- 14h30 - Visite des laboratoires du CIRAD.
- 17h - Clôture des Journées Laboratoires.



**Liste des participants aux Journées Laboratoires  
de Montpellier. 19-21 septembre 1989**

- P. AFFATON - Professeur - Département Géologie. Université du Bénin - Lomé - Togo.
- P. ALPHONSE - Chimiste - ORSTOM Bondy
- A. BONVALET - Resp. Analyses Plantes - GERDAT-CIRAD
- E. BRAUDEAU - Pédologue ORSTOM - Bondy
- JP. BRIZARD - Chimiste ORSTOM - Montpellier
- R. BROUWERS - IRAT-CIRAD - Physique des Sols - Montpellier
- JC. BURGAUD - Agronomie - Radio éléments - Vénézuéla
- G. BURTIN - Pédologue - CPB Nancy
- L. CASSIER - Chef Produit Centrifugation Beckamn France
- J. CHANUT - Chimiste ORSTOM - Montpellier
- R. CHAUME - Télédétection - ORSTOM Montpellier
- M. CHEVALOT - Chimiste - Institut Coopératif du Vin. Hameau de la Jasse, 34970 Maurin-Lattes
- M. CHAPAT - Chimiste - Institut Bouisson Bertrand - 778 rue de la Croix Verte, Parc Euromédecine, 34090 Montpellier
- G. CIORNEI - Chimiste - 2 allée des Erables (Apt 17), 92000 Nanterre
- J. CLAUDE - Directeur du Centre ORSTOM de Montpellier
- D. CORBIN - Océanographe - ORSTOM-CRODT, BP 2241, Dakar, Sénégal
- JM. COSTANTINI - Chimiste ORSTOM, BP 181, Brazzaville, Congo
- B. DENIS - Pédologue - ORSTOM BP 181, Brazzaville, Congo
- J. DEJARDIN - Généticien ORSTOM Montpellier
- J.L. DUPREY - Chimiste ORSTOM - BP 1386, Orstom Dakar, Sénégal
- C. EGOUMEDINES - Chimiste - IRAT-CIRAD Montpellier
- Y. ESCOUFIER - Professeur - Institut Mathématique USTL
- P. FALLAVIER - Chimiste CIRAD
- C. FELLER - Pédologue ORSTOM - CBP - BP5, 54501 Vandoeuvre les Nancy Cédex



H. FERRER - Chimiste ORSTOM

M. FORTIER - Physique des sols - CIRAD Montpellier

J. GAUTHEYROU - Chimiste ORSTOM Bondy

M. GAUTHEYROU - Chimiste ORSTOM Bondy

E. GAVINELLI - Chimiste ORSTOM Montpellier

R. GAVINELLI - Chimiste ORSTOM Montpellier

C. IDOURA - Chimiste SUCO - Congo

JO. JOB - Pédologue ORSTOM Tunis

F. LALOE - ORSTOM Montpellier

A. LAMOTTE - Dir. Serv. Central Analyse CNRS - BP 22, 69390 Vernaison

J. LARVY DELARIVIERE - Chimiste ORSTOM BP A5 Nouméa

J.Y. LAURENT - Chimiste ORSTOM - BP 81, 97256 Fort de France, Martinique

S. LOCATI - Chimiste ORSTOM Bondy

J.Y. LOYER - Pédologue ORSTOM Montpellier

B. MARIN - Biochimiste - Bioénergéticien ORSTOM Montpellier

M. MARLY - Chimiste ORSTOM - BP 375, Lomé, Togo

JY. MARTIN - Président CS7 ORSTOM Paris

F. MATHIAS - Responsable communication Montpellier

D. MATHIEU - Directeur du Marketing Beckman France

A. MONTIEL - Laboratoire Qualité des eaux de Paris

R. MOREAU - Pédologue ORSTOM Montpellier

C. MULLON - Informaticien ORSTOM Bondy

JO. NZILA - Pédologie Montpellier

M. PANSU - Chimiste - ORSTOM Montpellier

C. PAYCHENG - Mission Technique Equipements et Infrastructures Scientifiques (MTEIS)- ORSTOM Montpellier

E. PERRAUD - MTEIS ORSTOM Montpellier

C. PICQ - MTEIS ORSTOM Montpellier





- J. PETARD - Chimiste ORSTOM - BP A5, Nouméa, Nouvelle Calédonie  
A. PLENECASSAGNE - Chimiste ORSTOM - AP 6596 CCI Quito Equateur  
MJ. POUGET - Chimiste ORSTOM Bondy  
D. RAMBAUD - Vice-Président CS7 ORSTOM Paris  
C. REMINIAC - Laboratoire des Fraudes - BP 2042, 34024 Montpellier Cédex  
P. RENAUD - MTI - ORSTOM Paris  
C. RIANDEY - Chimiste ORSTOM Bondy  
E. ROOSE - Pédologue Montpellier  
M. SARRAZIN - Chimiste ORSTOM - BP 165, 97323 Cayenne, Guyane  
P. SECHET - Vice-Président CS7 ORSTOM Paris  
F. SONDAG - Chimiste ORSTOM Bondy  
M. SZWARC - Chimiste CIRAD Montpellier  
P. ZANTE - Pédologue ORSTOM - BP 1386 Dakar, Sénégal

Pour mémoire :

CIRAD - BP 5035, 34032 Montpellier Cédex  
ORSTOM Bondy - 70-74 route d'Aulnay, 93143 Bondy Cédex  
ORSTOM Montpellier - BP 5045, 34032 Montpellier Cédex

PS : Nous prions les participants à ces réunions qui auraient pu être oubliés sur cette liste de bien vouloir nous excuser et de nous demander le compte-rendu de nos journées s'ils le désirent.



# QUALITE DES RESULTATS D'UN LABORATOIRE

A. MONTIEL

S.A.G.E.P.

9 rue Schoelcher - 75014 PARIS



## CONTROLE DES RESULTATS D'ANALYSES

- CONTROLES INTERNES

- CONTROLES EXTERNES

Les analyses données par un laboratoire servent à la prise de décisions : usages, traitement...

Les analyses doivent être justes, sûres et correspondre à ce que l'on voulait analyser. Les recherches sur la pollution de l'eau, les études épidémiologiques dépendent de la qualité des analyses.

L'importance des analyses impose que chaque laboratoire ait un contrôle de qualité.

Quand plusieurs laboratoires interviennent pour fournir des données à une banque de données, il est impérativement imposé d'avoir une méthode identique et normalisée.

Cette demande est d'autant plus importante que bien souvent on détermine des indices et non des paramètres spécifiques.

- indice phénol
- indice CH<sub>2</sub>
- oxydabilité
- indice détergents

# CONTROLE DE QUALITE

## ASSURANCE DE QUALITE

Système établi par le directeur du laboratoire qui permet d'être assuré que le contrôle de qualité peut être effectivement effectué dans le laboratoire.

## CONTROLE DE QUALITE

Système établi par le responsable du laboratoire qui permet d'être assuré de la qualité et de l'interprétabilité des résultats donnés par le laboratoire.



# OBJECTIF DU CONTROLE DE QUALITE

IL DEPEND :

- 1 - de l'élément à doser
- 2 - de la concentration de l'élément
- 3 - de l'utilisation des résultats :
  - \* inventaire
  - \* autorisation
  - \* comparaison avec des normes
  - \* exécution, application
  - \* projet
  - \* contrôle de process
  - \* études et recherches

IL FAUT ADAPTER LE CONTROLE DE QUALITE A  
L'USAGE QUE L'ON FAIT DES CHIFFRES

# CONTROLE DE QUALITE

IL DOIT INTEGRER L'ANALYSE DU PRELEVEMENT A LA  
REMISE DU RESULTAT

## PRELEVEMENT

- \* lieu
- \* heure
- \* représentativité
- \* nombre

## PRETRAITEMENT

- \* flacon
- \* acidification, alcalinisation
- \* filtration in situ
- \* adsorption, concentration
- \* piégeage, blocage

## CONSERVATION

- \* température
- \* obscurité, lumière
- \* durée

# LABORATOIRE

## METHODE D'ANALYSE

La méthode doit dépendre :

- \* de l'élément dosé
- \* de la concentration de l'élément à doser
- \* de l'échantillon
- \* de l'utilisation du résultat

LA MEME METHODE NE PEUT PAS ETRE UTILISEE  
POUR TOUTES LES ANALYSES D'UN MEME ELEMENT.

## QUALITE ANALYTIQUE

- \* Erreurs systématiques
- \* Erreurs aléatoires
- \* Faux positifs, faux négatifs
- \* Sécurité analyses (résultats non rendus : perte échantillon, perte résultats, résultats ininterprétables, erreurs de frappe)

CHAQUE ERREUR PEUT JOUER UN ROLE IMPORTANT  
SUIVANT LES UTILISATIONS DE L'ANALYSE

- \* Faux positifs, faux négatifs (très importants pour les études de Screening, les inventaires)
- \* Erreurs systématiques (très importants pour l'estimation des concentrations en polluants)

# ETUDE DES ERREURS

## BIAIS

- \* Le sens de variation de la mesure par rapport à la valeur réelle.
- \* Mesure de l'erreur systématique.

## PRECISION

- \* variation du résultat pour un même échantillon.
- \* Mesure des erreurs aléatoires.

## SENSIBILITE

- \* Probabilité de détecter un composé quand il est présent dans l'échantillon.
- \* Mesure inverse de la fréquence des faux négatifs.

## SPECIFICITE

- \* Probabilité de ne pas détecter un composé qui n'est pas présent dans l'échantillon.
- \* Mesure inverse de la fréquence des faux positifs.

## SERIEUX DU LABORATOIRE

- \* Le pourcentage de valeurs données interprétable par rapport aux analyses données qui auraient dû être interprétables.
- \* Le temps de remise des résultats d'analyses.
- \* Les erreurs de frappe lors de la transmission des résultats.

## ASSURANCE QUALITE DU LABORATOIRE

- 1') Tolérance d'erreur sur les analyses (bouclage...)
- 2') Résultats à atteindre suivant les utilisations.
- 3') Modèles statistiques permettant de repérer les erreurs.
- 4') Contrôle périodique de la qualité des résultats analytiques.
- 5') Contrôle final des résultats remis.
- 6') Compétence de la personne qui signe les résultats finaux.

## VALIDATION DES RESULTATS ANALYTIQUES

- Blancs
- Calibrations
- Cahiers de laboratoire avec détail des manipulations
- Tests interlaboratoires
- Contrôle des appareils
- Etude des méthodes du laboratoire
- Système d'audits
- Matériaux de référence
- Duplication des analyses
- Echantillonnage au laboratoire
- Bilan analytique, ajout connu
- Plan d'analyse
- Autres paramètres permettant des contrôles
- Validation des résultats



# BLANCS

Les blancs servent à identifier les biais dus aux contaminations. On peut les utiliser statistiquement pour corriger des biais.

## DEUX SORTES DE BLANCS

- 1') Blancs des réactifs : pour la méthode d'analyse.
- 2') Blancs témoins : pour toute l'analyse du prélèvement à la méthode d'analyse.

Les blancs ne donnent pas une sécurité absolue :

- Contamination d'un échantillon à l'autre (solvants, réactifs, verrerie...)
- Contamination par lot d'échantillons, mauvaise pratique de l'échantillonnage.
- changement au cours de la manipulation, mauvaise observation du mode opératoire analytique.

## PRECAUTIONS A PRENDRE QUANT A LA PRATIQUE DES BLANCS

- 1') La différence entre la procédure des blancs et de l'analyse réelle peut conduire à des biais. Il faut vérifier que des procédés identiques ne sont pas nécessaires.
- 2') Les blancs comme les analyses peuvent être soumis à des erreurs.
- 3') L'extrapolation des blancs à d'autres échantillons peut conduire à des erreurs (contamination différente d'un échantillon à l'autre).
- 4') La fréquence des blancs ne peut être réduite que si on l'a vérifiée.
- 5') Si l'erreur s'effectue de la même façon sur le blanc et sur l'échantillon, le blanc ne corrige rien du tout.

# CALIBRATION

C'est la relation mathématique qui lie la réponse de l'appareil à la concentration dans l'échantillon.

Il faut répondre à plusieurs questions :

- 1') Quelle est le type de relation mathématique ?  
(linéaire...)
- 2') Quel est le domaine d'application ?  
(linéarité...)
- 3') Quelle est la meilleure estimation expérimentale ?
- 4') Quelle est la stabilité de la relation ?

## DEUX METHODES DE CALIBRATION

- Calibration externe
- Calibration interne

## CALIBRATION

Que la calibration soit interne ou externe, il faut effectuer plusieurs déterminations avec des concentrations différentes. Ensuite on établit une relation réponse / concentration par mesure statistique :

- soit mesure de la hauteur d'un signal,
- soit mesure de la surface d'un signal.

Les erreurs de calibration jouent un grand rôle sur les erreurs analytiques. Chaque courbe de calibration doit être donnée avec une déviation standard et un écart type.

Les erreurs sur la relation réponse/concentration peuvent être des sources d'erreurs d'analyses. Dans ce cas, il faut beaucoup plus de points de calibration.

Paramètre important :

La fréquence de repassage de la courbe d'étalonnage si elle diffère de  $x$  %, il faut en refaire une autre ou recommencer toute l'analyse.

## PRECAUTIONS A PRENDRE POUR LA CALIBRATION

- 1') Utilisation d'une mauvaise relation réponse/calibration (interception avec zéro quand ce n'est pas le cas).
- 2') Réponse différente de la gamme d'étalonnage et des échantillons. Mode opératoire différent (micropolluants organiques sans extraction).
- 3') La gamme doit couvrir tout le domaine d'analyse. Le minimum de points est 3.
- 4') Il faut repasser la gamme de façon à éliminer les erreurs aléatoires.
- 5') La variation de la relation réponse/calibration peut être à l'origine de biais importants. Il faut vérifier la stabilité.
- 6') Bien souvent, les standards instables sont causes d'instabilité des résultats.
- 7') Une fréquence trop forte de calibration d'un système stable peut diminuer la précision de l'analyse. Il est bon de connaître la variance des facteurs de réponse au cours de la journée ou d'un jour à l'autre.

- 9') Les données de la calibration sont importantes  
Les relectures de concentrations ne mettent pas forcément en évidence des effets de matrice.
- 10') La méthode statistique d'évaluation de la rejetabilité est toujours meilleure que le système pifométrique.
- 11') L'extrapolation de la courbe à basse comme à haute teneur peut être à l'origine de biais.

## CAHIERS DE LABORATOIRE

Dans le cahier de laboratoire tout doit être consigné afin qu'une personne étrangère à l'analyse puisse tout retrouver et recalculer les concentrations en pouvant tenir compte de tous les phénomènes externes et internes à l'analyse.

Tous les contrôles effectués doivent être consignés. Il est indispensable de donner le coefficient de variation standard.

## TESTS INTERLABORATOIRES

On les utilise pour :

- tester une méthode d'analyse,
- comparer des méthodes entre elles,
- pour évaluer la compatibilité de plusieurs laboratoires.

Cela permet au laboratoire d'éliminer les extrêmes



## PRECAUTIONS A PRENDRE POUR LES TESTS INTERLABORATOIRES

- 1') Cela permet de savoir si une méthode d'analyse est valide et peut être effectuée par plusieurs laboratoires. Une bonne méthode doit pouvoir être appliquée dans différents laboratoires.
- 2') On ne fait un test interlaboratoire que lorsque tout le protocole est défini. Cela permet de connaître les biais et la précision.
- 3') Pour le test de la méthode, il ne faut surtout pas sélectionner les laboratoires. Le test doit être fait dans les conditions d'applications de la méthode.
- 4') L'interprétation des résultats doit être effectuée par une bonne méthode statistique.
- 5') Tous les renseignements obtenus sur le test doivent être reportés dans la description de la méthode d'analyse.

- 6') On a souvent tendance à éliminer les extrêmes en partant du fait que la répartition des résultats est normale. Cela peut conduire à des biais.
- 7') On ne doit rien changer à la manière de travailler ou à la méthode durant le test.
- 8') On ne doit pas tenir compte durant l'essai des résultats des autres laboratoires.
- 9') Il faut un laboratoire effectuant la coordination du test.
- 10') Les échantillons à l'aveugle sont les meilleurs
- 11') Pour les récupérations : un laboratoire qui est proche de 100 % n'est pas forcément le meilleur. Il doit expliquer comment il y est parvenu.

# CONTROLE DES APPAREILLAGES

- Vérification par les utilisateurs
- Contrat d'entretien (cahier d'entretien)
- Suivi du vieillissement de certaines parties (cahier de marche)
- Ambiance de la pièce où se trouvent les appareillages
- Pureté des gaz

## ETUDE D'AUTRES METHODES

Il faut être prudent quant à leur utilisation en routine.

Une méthode nouvelle qui n'a pas été testée expérimentalement et dont on n'a pas prouvé qu'elle donnait des résultats équivalents ne peut remplacer une ancienne méthode.

Il faut vérifier :

- les conditions expérimentales,
- la relation réponse/concentration,
- étude de matrice,
- pureté des réactifs,
- options (calibration, équipement, colonnes...)

Il faut se méfier des simplifications non vérifiées

Il faut se méfier de l'extrapolation d'une méthode valide pour une matrice à une autre matrice.

## SYSTEMES D'AUDITS

C'est une évaluation quantitative de la qualité d'un laboratoire. Cet audit peut être effectué par un organisme extérieur ou par des personnes du laboratoire.

L'audit permet :

- 1') de mettre en évidence les possibilités d'un laboratoire mais pas ce qui se passe en routine.
- 2') il faut prendre en compte le nombre d'analyses du laboratoire car le système d'audit est limité dans le temps.
- 3') la réponse de l'audit est fonction de l'audit lui-même (connaissance des personnes composant l'audit).
- 4') il est bon pour comparer des laboratoires entre eux par plusieurs audits d'avoir une liste de questions ou paramètres à prendre en compte.

# PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE PAR L'AUDIT

## PARAMETRES ANALYSES

### NOMBRE DE PARAMETRES

### APPAREILLAGE

- \* Nature,
- \* Entretien,
- \* Maintenance extérieure,
- \* Cahier d'entretien,
- \* Cahier de marche.

### TECHNICIENS

- \* Nombre,
- \* Spécialisation,
- \* Recyclage,
- \* Initiatives.

## METHODES LABORATOIRES

- \* Méthodes d'analyses,
- \* Adaptation à l'analyse,
- \* Cahier de laboratoire,
- \* Vérifications internes (bouclage, ajout connu)
- \* Calibration (interne, externe)
- \* plan d'expérience.

## CHEF DE LABORATOIRE

- \* Analyses ininterprétables,
- \* Validation des résultats,
- \* Moyens de contrôles mis en oeuvre (équilibres, bouclages, statistiques)

## TRANSMISSION DES RESULTATS

- \* Qualification du personnel transcrivant les résultats,
- \* Relecture des analyses,
- \* Conclusion,
- \* Temps de transmission.

## MATERIAUX DE REFERENCE

Ce sont des matériaux très bien connus et certifiés pour certains éléments.

Il faut tenir compte de plusieurs facteurs :

- 1') Un mauvais matériel de référence peut être à l'origine d'erreurs.
- 2') Un matériau de référence ne peut pas transformer une mauvaise méthode en une bonne méthode. Il ne permet que de mettre en évidence les limites d'une méthode.
- 3') Le matériau de référence montre la présence d'un problème mais ne le règle pas. Il faut ensuite étudier l'élimination de l'erreur.
- 4') Le matériau de référence pour servir doit être utilisé avec des méthodes statistiques de comparaison des résultats.
- 5') Le matériau de référence doit être traité de la même manière que les autres échantillons.
- 6') Il faut disposer de l'homogénéité du matériau de référence.



## DUPLICATION DES ANALYSES

On peut utiliser deux types de duplications :

### 1') DUPLICATION AU LABORATOIRE :

Plusieurs aliquotes sont traitées de la même façon et analysées.

### 2') DUPLICATION DU PRELEVEMENT :

Plusieurs échantillons sont prélevés au même moment et passent par les mêmes étapes au cours de l'analyse.

## PRECAUTIONS A PRENDRE POUR LA DUPLICATION DES ANALYSES

- 1°) Il faut comparer les résultats à l'aide d'une méthode statistique.
- 2°) Il faut faire entrer le nombre de duplications dans l'analyse statistique.
- 3°) Le fait que la précision peut dépendre de la concentration doit être pris en compte dans l'étude statistique. Le résultat peut être affecté par les dilutions.
- 4°) Les duplications doivent être indépendantes : piquer deux fois un extrait en chromatographie ne correspond pas à des duplications indépendantes.
- 5°) Les duplications qui donnent des valeurs nulles ne peuvent pas être prises en considération pour mesurer la précision du laboratoire.

- 6) La valeur obtenue par la moyenne des duplications n'est pas la meilleure manière de se rapprocher de la valeur vraie.
- 7) Si les duplications sont sujettes à des erreurs systématiques différentes, leur moyenne est pire qu'une valeur individuelle pour estimer la vraie valeur.
- 8) Si on a un grand biais et une bonne précision la duplication n'améliore en aucun cas l'analyse.

# ECHANTILLONNAGE

Aucun moyen n'existe au laboratoire pour corriger un échantillon mal prélevé.

## AU LABORATOIRE

Erreurs possibles :

- mise ou remise en solution,
- sélection des échantillons,
- réduction de volume,
- mélange,
- filtration, centrifugation,
- stockage,
- conservation,
- prétraitement,
- l'aliquote doit être représentative de tout l'échantillon.

## PRECAUTIONS A PRENDRE LORS DE L'ECHANTILLONNAGE AU LABORATOIRE

Si on a plusieurs échantillons (heure par heure) , leur mélange peut faire perdre de l'information. On perd les mini et les maximum de concentration.

Les résultats obtenus sur un échantillon composite peuvent être tout à fait différents de ceux obtenus par moyenne arithmétique.

Les échantillons composites peuvent être intéressants lorsque l'on s'intéresse à la concentration moyenne.

Les contaminations de l'échantillon peuvent être à l'origine d'erreurs systématiques.

La quantité d'échantillon peut être à l'origine d'erreurs notamment ne permet pas de s'affranchir de certaines erreurs (filtration...).

## BILAN ANALYTIQUE AJOUT CONNU

Deux façons de vérifier un bilan :

- soit par bouclage anion / cation  
100 % pour dépôt, sol...
- soit par ajout connu et pourcentage de  
récupération.

$$\text{Pourcentage de récupération} : 100 \times \frac{\text{CSF} - \text{CSO}}{\text{CSA}}$$

CSF : concentration de la substance finale.

CSO : concentration de la substance avant ajout  
(originale).

CSA : concentration de la substance ajoutée.

Ce paramètre doit faire partie des paramètres  
pris en compte par les audits.

## PRECAUTIONS A PRENDRE POUR LES BILANS ANALYTIQUES

- 1') Il y a plusieurs définitions données au pourcentage de récupération d'un élément.
- 2') Quand le bruit de fond est égal à l'ajout, l'estimation du biais ou de la précision conduit à penser que la méthode est moins bonne qu'elle ne l'est en réalité (cumulation d'erreurs).
- 3') Il faut faire intervenir les statistiques pour établir ce bilan.
- 4') Comme les contaminations modifient le pourcentage de récupération, il faut toujours faire un zéro pour être sûr que le bruit de fond est bien nul.
- 5') L'ajout doit être adapté à la concentration que l'on veut doser. Cela élimine les ajouts qui sont toujours à une même concentration. L'ajout est décidé par le chef du laboratoire.

- 6) Les ajouts proportionnés sont préférables à un seul ajout.
- 7) Quand la précision dépend de la concentration, il est indispensable que l'ajout soit échelonné.
- 8) Un échantillon où l'on ajout tout en même temps n'est pas un bon test car il est facilement identifiable.
- 9) On doit ajouter les éléments qui nous intéressent, ils doivent suivre toute l'analyse. Attention au problème de la forme de l'ajout.



## PRECAUTION A PRENDRE POUR LES PLANS D'EXPERIENCE

- 1') Une analyse effectuée sans plan d'expérience peut conduire à des informations ininterprétables ou non nécessaires.
- 2') Le plan d'expérience ne peut être fait qu'en collaboration avec le demandeur. Mais il détermine ensuite le plan d'expérience propre au laboratoire.
- 3') La mise en oeuvre du plan d'expérience nécessite la présence de la personne compétente qui connaît le système qui sera évalué par l'analyse.

# VALIDATION DES RESULTATS

LA VALIDATION DOIT PRENDRE EN COMPTE :

- Le plan d'expérience,
- Les contrôles internes faits dans le laboratoire,
- Les contrôles externes faits par la personne qui valide (bilan, balance...),
- Les comparaisons statistiques, physicochimiques,
- La méthode de dosage :
  - \* précision,
  - \* sensibilité,
  - \* spécificité,
  - \* les blancs,
  - \* la matrice,
- Les conclusions mutuelles.

## AUTRES PARAMETRES

### DEUX TYPES DE PARAMETRES :

- Un paramètre présent dans l'échantillon qui permet la confirmation du dosage de l'élément à doser (NO<sub>2</sub> - Cl<sub>2</sub>...).
- Un élément qui n'est pas présent dans l'échantillon et qui est ajouté.  
(Standard interne).

### MAIS ATTENTION :

Il faut que l'élément ajouté ait exactement le même comportement que l'élément à doser.

L'élément ajouté doit suivre exactement toutes les étapes de l'analyse, sans modification spécifique.

# COUT DU CONTROLE DE QUALITE

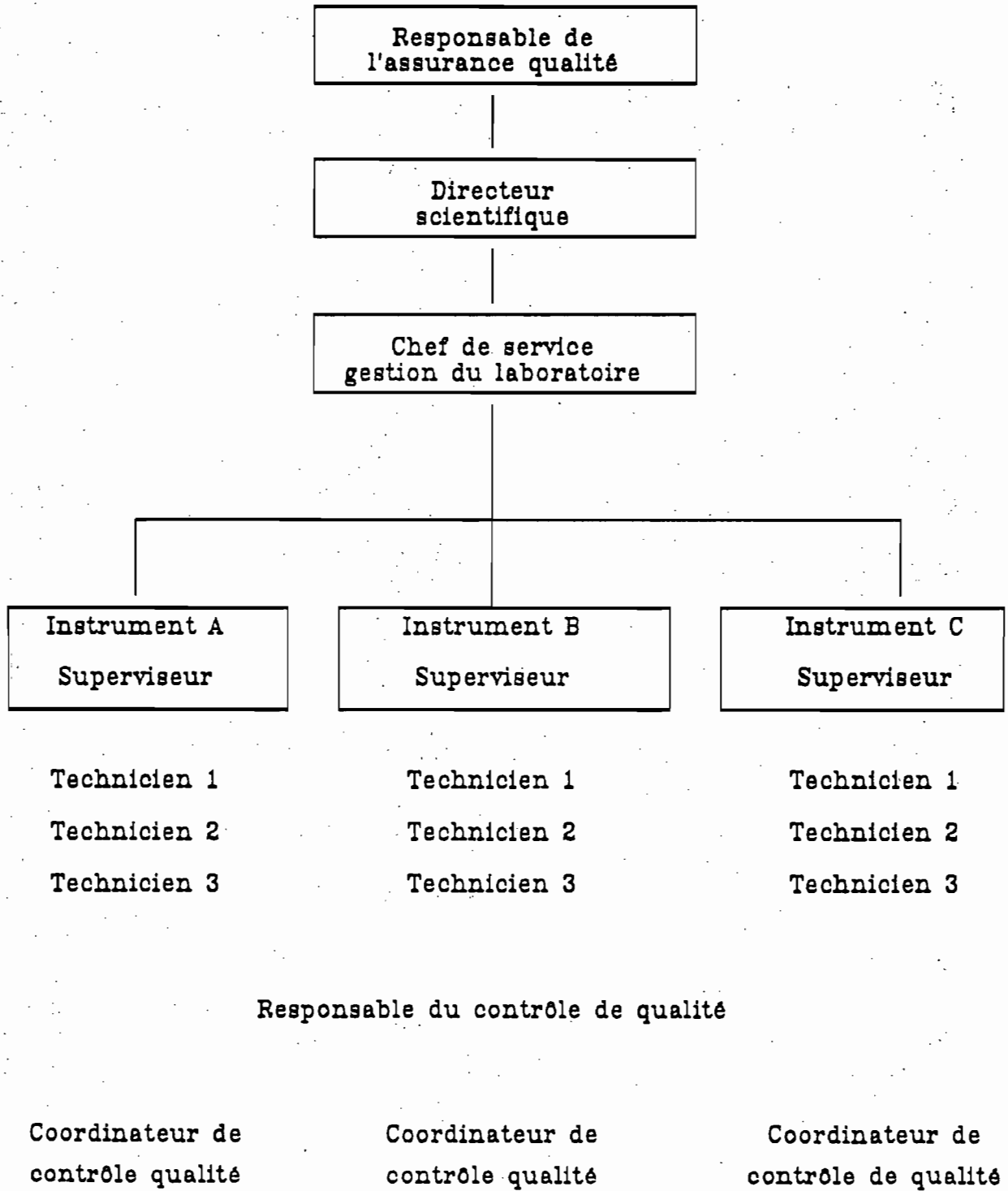
Le contrôle de qualité coûte très cher. Il est indispensable de l'adapter à l'analyse en fonction de :

- l'élément,
- de la concentration,
- de la précision demandée,
- de la spécificité demandée,
- de la sensibilité demandée.

Il est donc indispensable de préciser le but de l'analyse sur le bulletin pour ne pas plus tard en faire une autre utilisation.

Il faut se rappeler que des analyses fausses coûtent encore plus cher.

# SCHEMA DU CONTROLE DE QUALITE



# METHODE DES AJOUTS

## CALCUL DU POURCENTAGE DE RECUPERATION

### DEFINITION 1

$$R1 = 100 Y/T \quad \text{Bruit de fond} = 0$$

### DEFINITION 2

$$R2 = 100 (Y-X)/T \quad \text{Bruit de fond} \neq 0$$

### DEFINITION 3

$$R3 = 100 (Y-X)/hX \quad \text{Bruit de fond} \neq 0$$

X : mesure du bruit de fond

Y : mesure de l'échantillon dope

T : augmentation de la concentration dû à l'ajout  
ajout fixe

hX : augmentation de la concentration due à  
l'ajout qui est h fois la mesure du bruit  
de fond

$$E(X) = pB$$

$$V(X) = (pB CA)^2$$

B : concentration réelle

P : % de récupération

100 CA : coefficient de variation de l'analyse RSD

# DEFINITION 1

## BRUIT DE FOND EGAL A ZERO

- Concentration de départ : 0
- ajout dosé : T

$E(R_i)$  : 100 p (rendement de récupération)

$CV(R_i)$  : 100 CA (RSD)

On peut avoir une erreur si l'échantillon contient en réalité une concentration B.

$$E(R_i) = 100 \text{ p} (1+B/T) = 100 + \frac{100 \text{ pB}}{T}$$

$R_i$  est biaisé. Le biais diminue quand T augmente. Si on fait varier T, on obtient pour E une droite qui donne à l'intersection une estimation non biaisée de 100 p.

Cette approche est très importante pour les phtalates qu'il est difficile de doser car tous les laboratoires sont pollués.

La contamination change la variance de  $(R_i)$ .

$$V(R) = (100 \text{ p Ca})^2 (1 + B/T)^2$$

Si B = cte, la variante ne change pas beaucoup.

Si B varie d'un échantillon à l'autre, la variance est fonction de la contamination la plus importante.

## DEFINITION 2

### LE BRUIT DE FOND N'EST PAS NUL

$$E(R2) = 100 p$$

$$V(R2) = (100 p Ca) [(B/T)^2 + (1 + B/T)^2]$$

La variance dépend du rapport B/T.

Si B/T diminue V(R2) se rapproche de la bonne valeur.

La récupération théorique :

$$100 p + 1,96 \sqrt{V(R2)}$$

On en déduit un tableau qui donne la variance en fonction de T/B.

Pour T/B = 1, la variance (R2) est 5 fois le bruit de fond.

Si T/B = 0,1, la variance (R2) est 221 fois le bruit de fond.

Si le bruit de fond varie :





## DEFINITION 3

### BRUIT DE FOND NON NUL

$$R3 = 100 (Y - X) hX$$

L'ajout est un multiple du bruit de fond.

$$E(R3) = 100 p (1 + CA^2 / hp)$$

$$V(R3) = (100p CA)^2 (hp+CA^2+1)^2 + (CA^2+1)^3/hp^2$$

Par cette méthode on contrôle le rapport T/B.

R3 est une estimation biaisée du pourcentage de récupération.

Ce biais augmente quand h décroît.

X : mesure du bruit de fond.

Y : mesure de l'échantillon dope.

## COMMENTAIRES SUR LA METHODE D'AJOUT

- 1') Il faut que  $p$  soit le plus près possible de 1. La variance la plus faible possible.
- 2') Le pourcentage de récupération est affecté par le bruit de fond ainsi que la variance.
- 3') On ne peut faire des ajouts à concentration fixe car suivant le rapport  $T/B$ , la variance change.
- 4') L'ajout proportionnel au bruit de fond doit être préféré à toute autre méthode, mais il faut que le facteur  $h$  ne soit pas trop faible. On préconise  $h = 1$  (EPA).
- 5') Un moyen de choisir l'ajout est de couvrir tout le domaine de dosage.
- 6') Pour les faibles valeurs proches de la limite de détection, il est très difficile d'obtenir des bruits de fond très faibles.

## EAU DISTILLEE

L'eau distillée ou eau déminéralisée est utilisée au laboratoire pour effectuer des dilutions. La qualité de l'eau aura une très grande importance pour les analyses qui suivent.

La qualité d'eau requise dépendra du type d'analyse à faire.

L'eau peut être contaminée par :

- \* gaz dissous,
- \* matériaux inorganiques mauvaise préparation récipient,
- \* matériaux organiques mauvaise préparation récipient.

## PURETE DE L'EAU

Degré de pureté	Conductivité Siemens	Concentration approximative en sel dissous mg/l
Pure	10	2 à 5
Très pure	1	0,2 à 0,5
Ultra pure	0,1	0,01 à 0,02
Idéalement pure	0,055	0,00

# EAU DISTILLEE

## DEFINITION ASTM

	Résidu sec max mg/l	Conductivité électrique $\mu$ S	pH à 25°C	Consommation KMnO4 min (temps de coloration)
Type I	0,1	0,06	-	60
Type II	0,1	1	-	60
Type III	1	1	6,2 à 7,5	10
Type IV	2	5	5,0 à 8,0	10

## Quel crédit accorder aux résultats obtenus en ANALYSE DE TRACES

A. LAMOTTE, Directeur du Service Central d'Analyses  
CNRS (LYON - VERNAISON)

**L'analyse est une nécessité pour le CHERCHEUR, le PRODUCTEUR et le CONSOMMATEUR.** Les producteurs - grands groupes industriels, PME ou PMI - et les consommateurs - collectivités locales, organismes privés et publics ou individus - sont de plus en plus demandeurs d'informations analytiques, chimiques ou physicochimiques, dignes de confiance. Les chercheurs, de tous les domaines et de toutes les disciplines, ont besoin d'analyses de plus en plus complexes et fines. Le contrôle de l'environnement, l'amélioration de la qualité de la vie, l'établissement d'un diagnostic, les transactions commerciales, les expertises judiciaires, ... dépendent fortement de résultats analytiques fiables. L'analyse est encore souvent considérée comme un "mal nécessaire" mais l'analyste, avec l'évolution actuelle des Sciences et des Techniques, doit devenir le partenaire indispensable à tous.

### Quelles sont les orientations actuelles en ANALYSE CHIMIQUE ?

- **EVOLUTION** vers la diversité et la complexité des problèmes posés avec pour conséquence le développement de techniques de plus en plus sophistiquées conduites par des spécialistes de plus en plus qualifiés.

- **ORIENTATION** vers une demande de recherche de traces de plus en plus faibles de substances, avec pour conséquences une remise en cause des protocoles établis et une remise en question des résultats obtenus antérieurement.

- **INTRODUCTION** de plus en plus poussée de l'automatisation, de la robotisation et de la gestion des résultats par des systèmes experts, avec pour conséquences des changements dans la formation des analystes.

- **DEVELOPPEMENT** d'une recherche méthodologique et technologique pluridisciplinaire, avec pour conséquence une réorganisation du marché de l'instrumentation analytique.

- **AUGMENTATION** prévisible de la demande avec l'ouverture du marché unique européen en 1993, avec pour conséquences la mise en place de programmes d'Assurance Qualité et la nécessité d'obtenir des accréditations à l'échelle européenne.

**Avant de parler des problèmes spécifiques à l'ANALYSE DE TRACES, il est nécessaire de préciser un certain nombre de termes pour les non spécialistes.**

### I - Qu'est-ce qu'une ANALYSE ? (document n°1)

Ce n'est pas une simple mesure qui permet de dire si une espèce est présente ou non dans un échantillon, d'identifier les éléments ou substances présentes ou de les quantifier. Ce n'est donc pas uniquement répondre aux questions OUI, NON, QUOI, COMBIEN, OU, COMMENT. Ce n'est pas seulement savoir pratiquer les étapes signalées entre la prise en charge de l'échantillon et l'obtention de données.

Le rôle de l'analyste est beaucoup plus vaste, il va de l'échantillonnage - ETAPE TRES DIFFICILE, surtout, DANS LE DOMAINE DE L'ENVIRONNEMENT - jusqu'au traitement des données et à l'interprétation des résultats.

## 2 - Quels sont les domaines couverts par l'analyse ? (document n°2)

Tout ce qui existe est concerné par l'analyse : l'humain et l'animal avec la santé ; l'environnement avec l'atmosphère, la mer, le sol, le végétal,... ; la production industrielle et agricole, la recherche,...

Les échantillons étant très diversifiés, les techniques mises en oeuvre sont très variées en fonction des espèces dosées et les connaissances des analystes doivent être pluridisciplinaires pour les généralistes et de très haut niveau pour les spécialistes. La variété des techniques qu'il est possible de mettre en oeuvre est très impressionnante.

## 3 - Qu'est ce que le DOSAGE DE TRACES ? (documents n° 3, 4 et 5)

Il ne faut pas confondre la MICROANALYSE, c'est-à-dire le dosage d'espèces (substances ou éléments) dans de très faibles quantités d'échantillons et l'analyse de TRACES, c'est-à-dire le dosage de très faibles quantités de ces espèces dans un échantillon. Cependant, il est très important de prendre en compte le rapport entre la quantité d'espèce à doser et la quantité d'échantillon prélevé. En effet, si il est devenu très courant de doser des éléments ou des composants au niveau de la p.p.m. (partie par million), les problèmes techniques sont très différents lorsque nous dosons :

- 1 gramme dans une tonne,
- 1 milligramme dans un kilogramme,
- 1 microgramme dans un gramme,
- 1 nanogramme dans un milligramme.

Les moyens à mettre en oeuvre et les protocoles expérimentaux doivent être adaptés à chaque type d'analyse.

Le domaine d'application de l'analyse des traces est varié ; nous en donnons quelques exemples ci-après et dans le document n°4 :

- Caractérisation de matériaux ultra-purs pour des technologies avancées ;
- Etablissement de limites de tolérance sérieuses pour les polluants ;
- Analyses d'échantillons géologiques et célestes ;
- Détermination de la répartition et de l'abondance de constituants à l'état de traces pour effectivement utiliser les ressources des océans ;
- Etudes physiques et chimiques des semi-conducteurs ;
- Elucider le rôle des traces de métaux dans les fonctions biologiques ;
- Déterminer les mécanismes par lesquels les métaux lourds induisent la toxicité.

## Pourquoi des PROBLEMES EN ANALYSE DE TRACES ?

L'objectif de tout analyste est d'obtenir des résultats précis et exacts. L'analyse de traces est une analyse très difficile mais les bons laboratoires correctement équipés et disposant de personnel compétent savent la faire. Mais alors, pourquoi mon interrogation au sujet de la valeur des résultats obtenus ?



Il suffit de lire les résultats d'une campagne interlaboratoire organisée parmi les meilleurs laboratoires européens (document n°5). Il suffit de voir l'évolution de la teneur en chrome dans le sang ou du cuivre dans l'eau de mer au cours des années ; cette évolution est liée à l'analyse et non aux milieux concernés (document n° 6).

Les erreurs proviennent surtout du fait que les laboratoires extrapolent en analyse de traces les méthodologies utilisées en analyses classiques. Pour effectuer des dosages de traces il y a quatre conditions à remplir.

a) disposer de techniques suffisamment sensibles pour atteindre, dans de bonnes conditions, le niveau de détection souhaité. Il existe de plus en plus de techniques très sensibles mais elles nécessitent des équipements de plus en plus sophistiqués et de plus en plus coûteux à l'achat et en fonctionnement. Dans ces conditions peu de laboratoires peuvent les acquérir et les autres travaillent dans la zone de détection minimum d'appareils pas suffisamment performants ; les résultats ainsi obtenus ne sont en général pas exploitables valablement. Avec de tels appareils il faut préconcentrer les espèces à analyser pour avoir des résultats utilisables ; mais alors ce prétraitement des échantillons nécessite une bonne connaissance de la chimie et de longues manipulations sources d'erreurs importantes.

Chacun doit adapter ses achats d'équipements à l'objectif recherché et principalement aux teneurs à déterminer et aux précisions souhaitées.

b) disposer de méthodologies où les interférences sont éliminées vis-à-vis de l'espèce à analyser. Il y a toute une stratégie à élaborer propre à l'analyse à effectuer. Il faut mettre en oeuvre toutes les techniques de séparation, extraction, centrifugation... permettant d'isoler l'espèce à doser dans un état permettant d'exploiter au mieux la technique de mesure. Les erreurs sont possibles à tous les niveaux de l'analyse (documents n° 7 et n° 8).

c) obtenir des résultats précis grâce à un bon choix de l'ensemble : analyste + équipement + méthodologie. Pour atteindre cet objectif il faut minimiser les erreurs aléatoires en minimisant les erreurs humaines par l'automatisation et la robotisation de certaines tâches. L'optimisation des conditions expérimentales, l'utilisation de plans d'expérience, le traitement statistique des résultats,... la chimométrie d'une manière générale doivent se développer avec l'utilisation des microordinateurs.

d) obtenir des résultats exacts est l'objectif le plus difficile à atteindre en analyse de traces. Les sources d'erreurs systématiques sont nombreuses à toutes les étapes de l'analyse. L'analyste manque très souvent de matériaux de référence et il doit utiliser d'autres moyens pour contrôler l'exactitude de ses résultats :

- Utilisation de matériaux de référence (standards) ;
- Comparaisons interlaboratoires ;
- Utilisation de procédés à étapes multiples faciles à contrôler ;
- Evaluations statistiques.

## CONCLUSIONS

Ce ne sont pas des conclusions mais des recommandations pour ceux qui réalisent des analyses de TRACES et ULTRATRACES et aussi pour ceux qui en utilisent les RESULTATS.

Cet ANALYSTE doit plus être un GENERALISTE que le grand SPECIALISTE d'une technique, la plus sensible soit-elle.

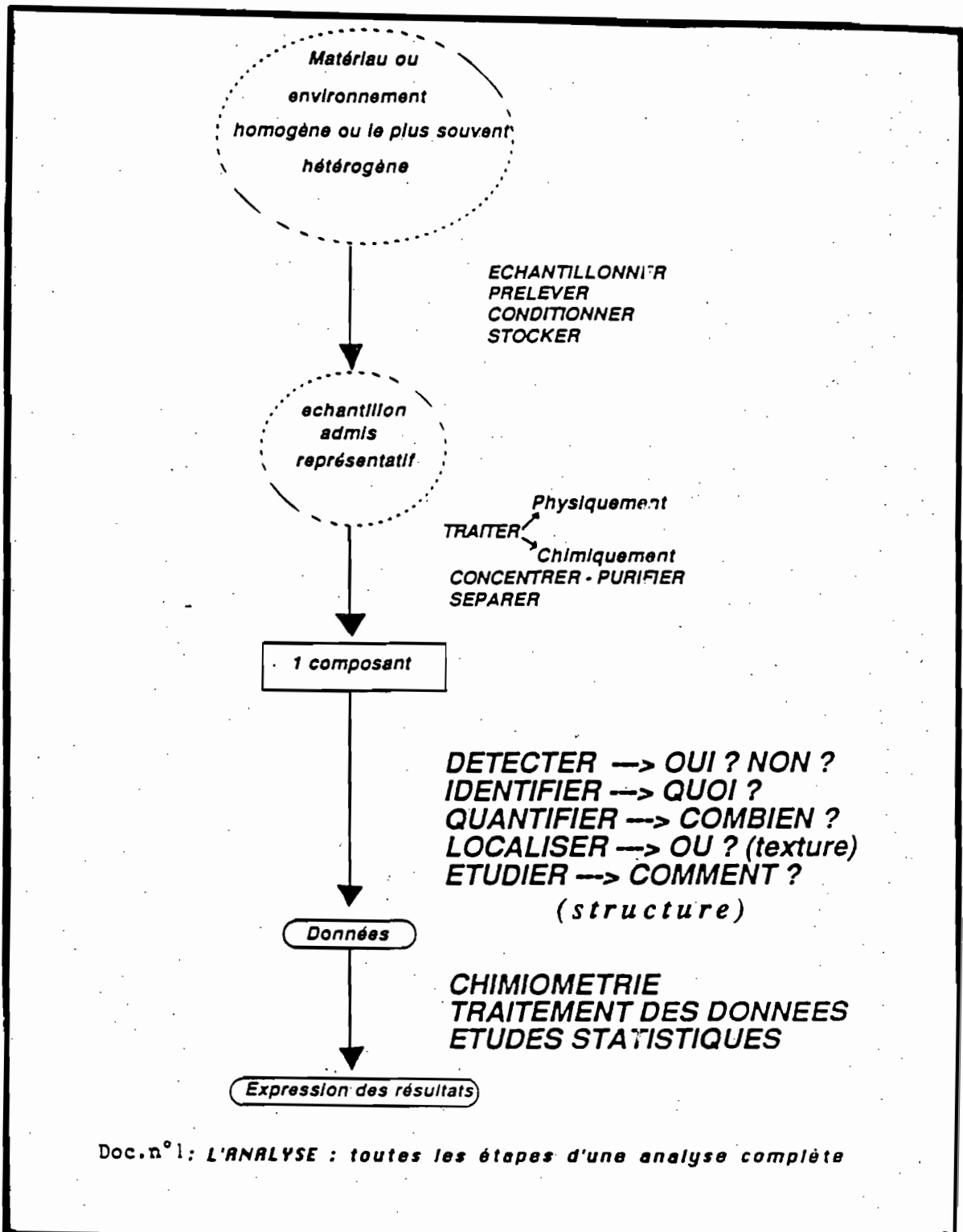
Cet ANALYSTE doit avoir des connaissances importantes en chimie pour **ELABORER** la **STRATEGIE** adaptée au problème.

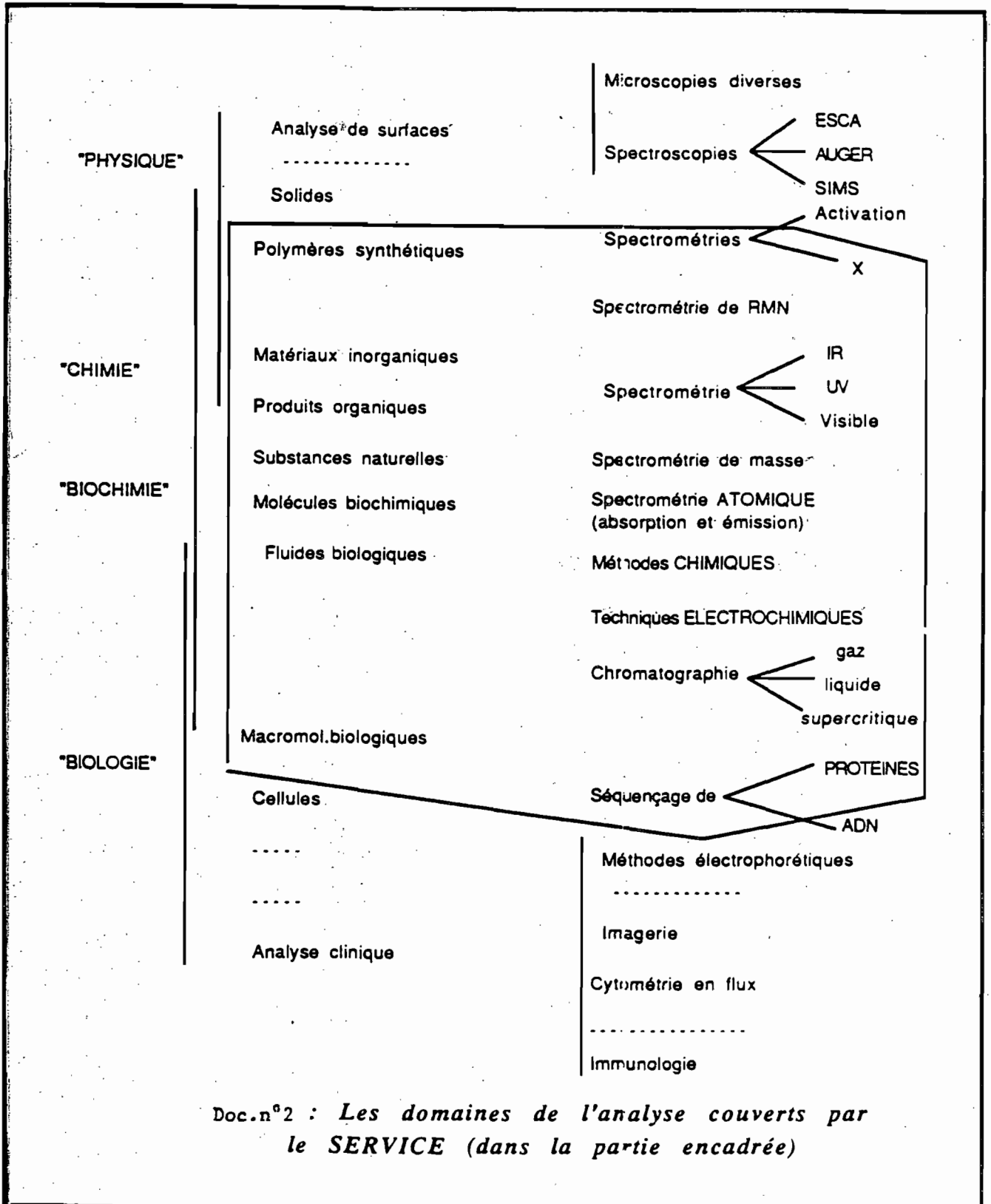
Cet ANALYSTE doit avoir les moyens à la hauteur de son objectif.

Cet ANALYSTE, pour lui-même et pour ses clients, chercheurs ou producteurs, doit connaître le degré de confiance avec lequel il donne un résultat. Il est préférable de rendre  $50 \pm 5$  ppm que 51,3 ou même 51 ppm. Une règle qui est une estimation et non une loi a été proposée par HORWITZ et est admise pour situer la précision des résultats en fonction de la concentration des espèces dosées (document n°9).

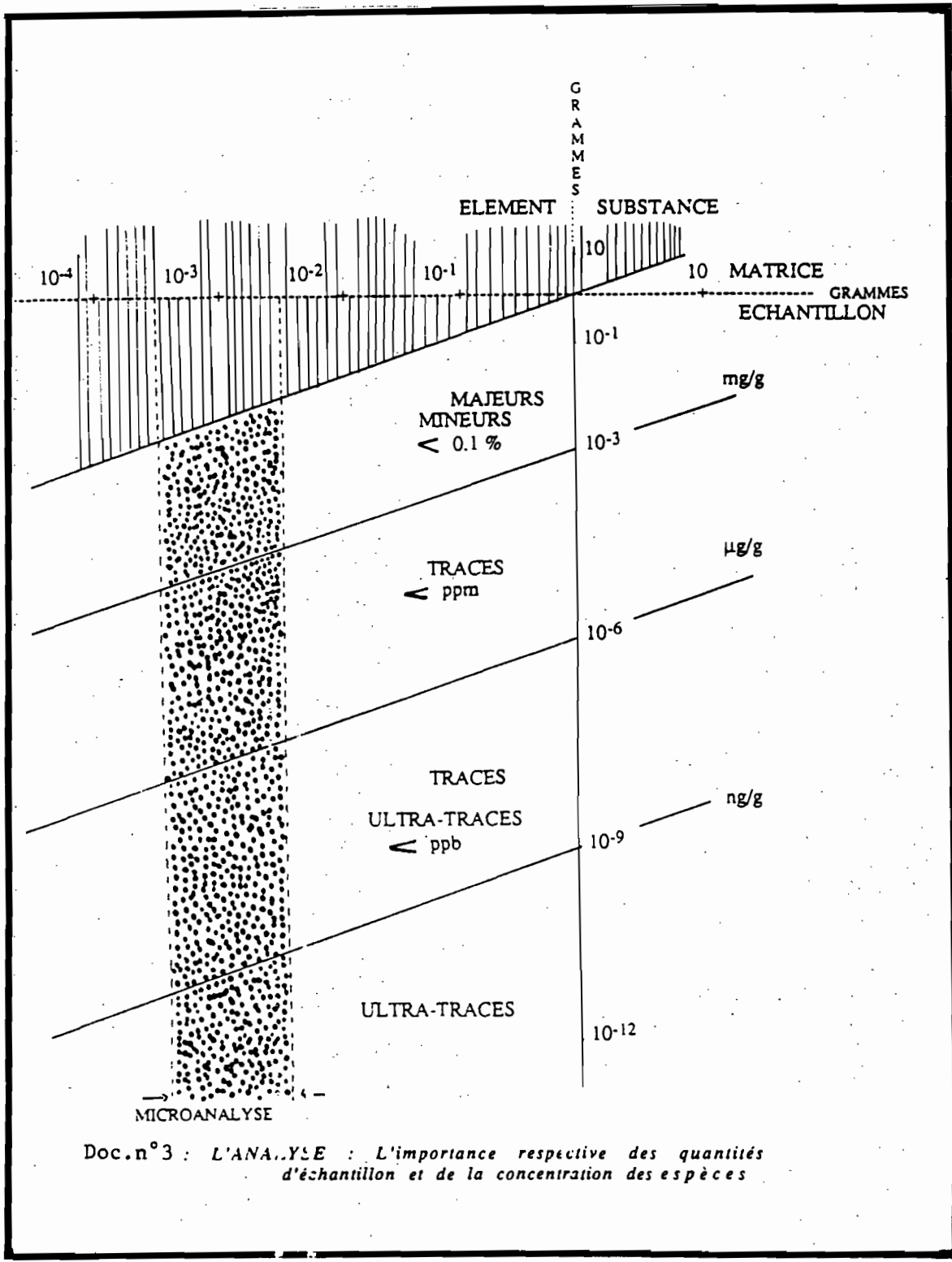
Cet ANALYSTE doit utiliser des **MATERIAUX** de **REFERENCE** (BCR, NBS,...) et doit se confronter aux autres laboratoires dans des campagnes interlaboratoires nationales et surtout internationales.

Cet ANALYSTE doit être sûr des résultats qu'il obtient mais rester **MODESTE** et **CRITIQUE** quand il les exprime.

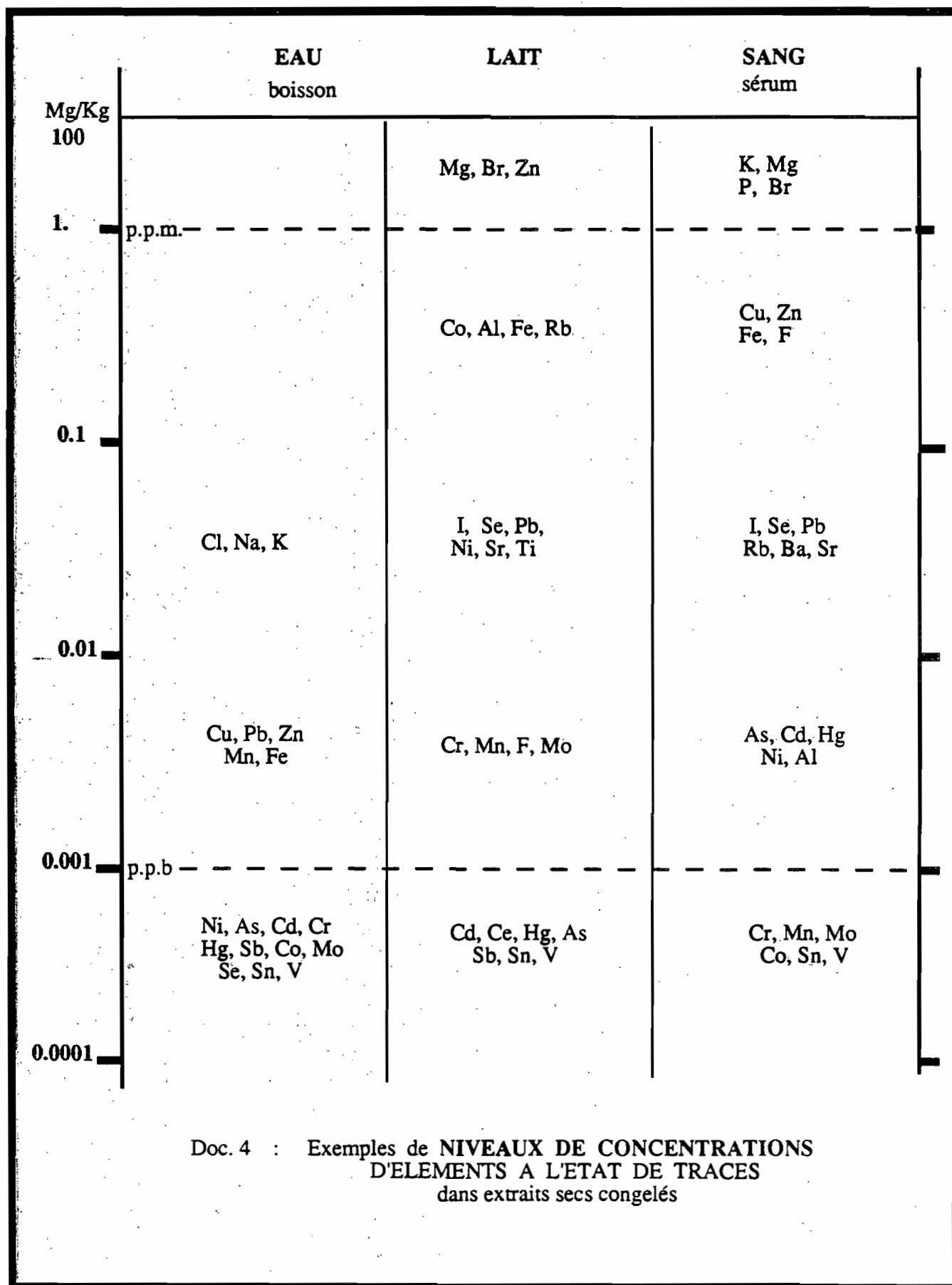




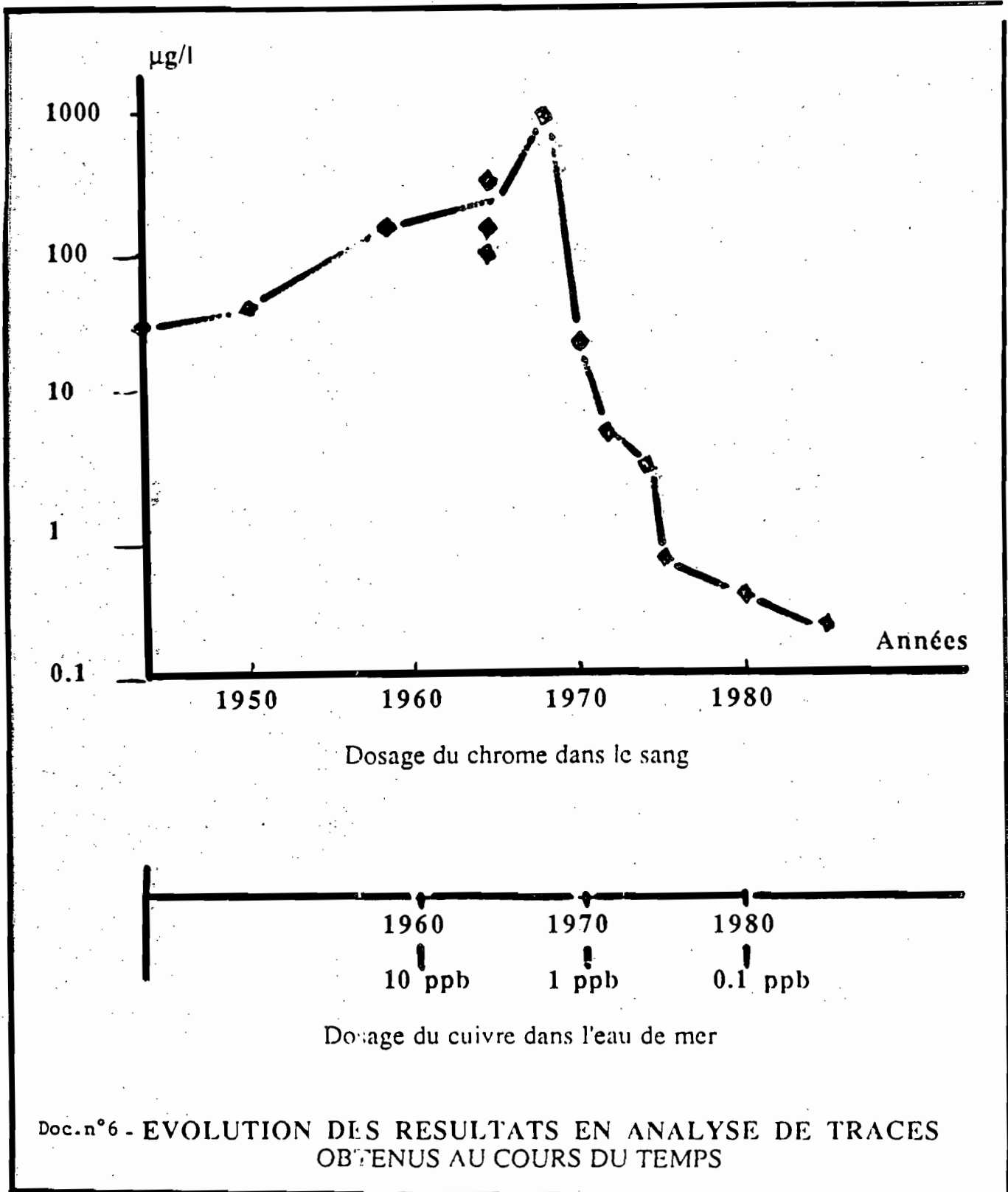
Doc.n°2 : Les domaines de l'analyse couverts par le SERVICE (dans la partie encadrée)



Doc.n°3 : L'ANALYSE : L'importance respective des quantités d'échantillon et de la concentration des espèces



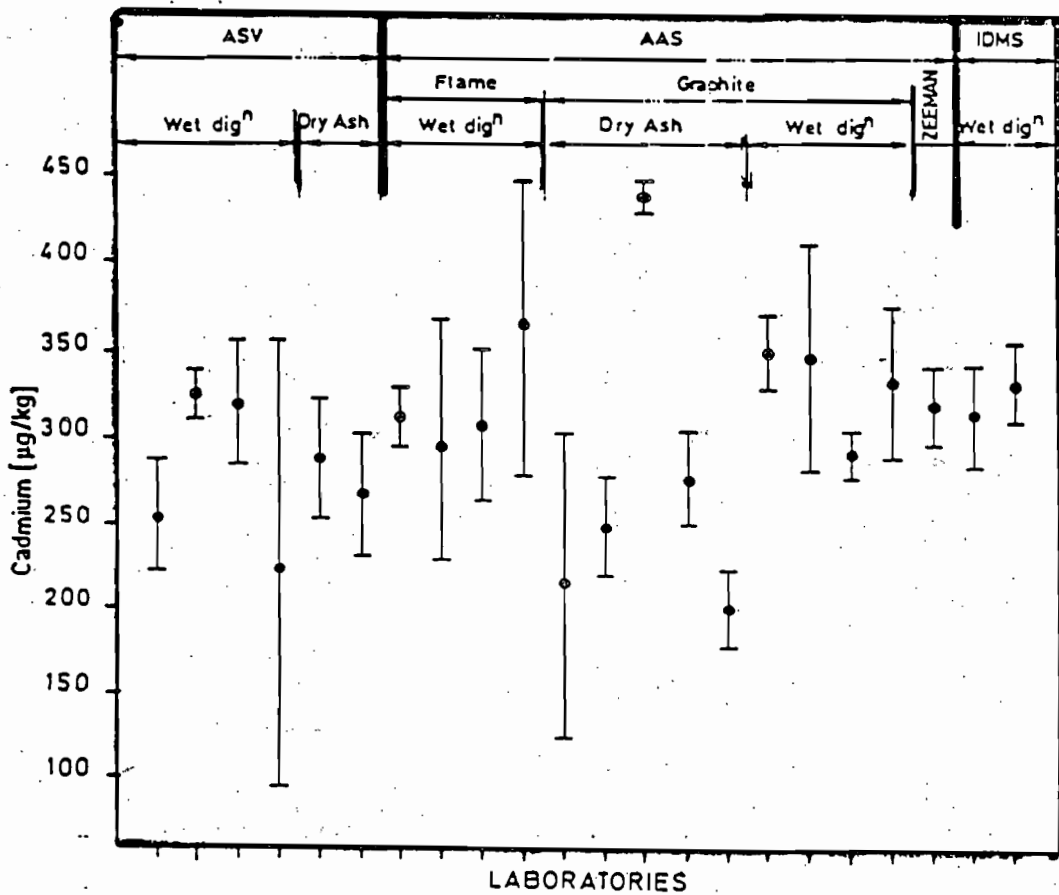
COMPOSES	VALEUR TROUVEE (mg/Kg)	
	plus basse valeur	plus haute valeur
<b>H C B</b>	0.001	0.22
<b>H C H</b>	0.009	0.60
<b>H C B</b>	0.00114	0.18
<b>D D E</b>	0.0043	0.47
<b>D D T</b>	0.003	0.24
<b>H C H</b>	0.01	0.13
<b>H E P O</b>	0.001	0.13
<b>Dieldrin</b>	0.01	0.104
<b>D D T</b>	0.005	0.36
<b>Cd</b>	0.4	4.500
<b>Hg</b>	0.6	42
<b>Pb</b>	68	5.500
<b>Cu</b>	470	9.257
<p>Doc. 5 : Dosage de pesticides et d'éléments introduits dans une poudre de lait Résultats d'une campagne interlaboratoire</p>		





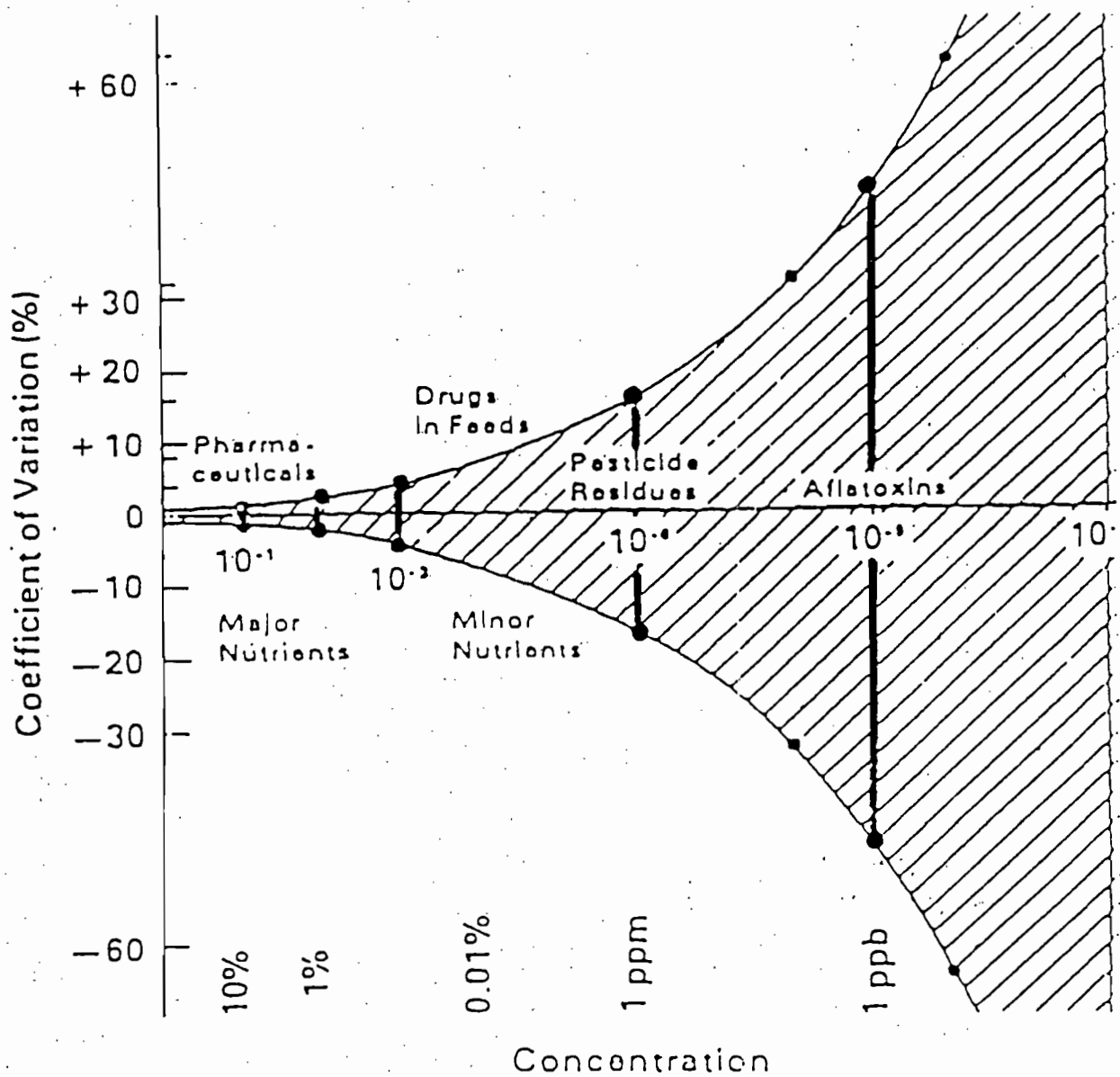
## Doc. n°7 : Importance des erreurs au cours de l'analyse

TYPE D'ERREUR ETAPE DE L'ANALYSE	CONTAMINATION	ADSORPTION ET DESORPTION	VOLATILISATION	INTERFERENCES
ECHANTILLONNAGE ET STOCKAGE	+ + +	- -	-	+ -
ATTAQUE ET PREPARATION DE L'ECHANTILLON	+ + +	-	- - -	+ + - -
SEPARATION ET PRECONCENTRATION	+ +	- - -	-	+ + + - - -
MESURAGE	+	-	- -	+ + + - - -



Doc. n°8 : Résultats d'une campagne interlaboratoire (document BCR)  
 Dosage du cadmium dans le foie de boeuf. Traitement des échantillons par voies humides ou sèches. Mesures par spectrométrie d'absorption atomique AAS, par polarographie ASV ou spectrométrie de masse IDMS.

## Incertitudes sur les résultats et Concentrations des espèces dosées



$$CV(\%) = 2^{(1 - 0,5 \log C)}$$

## Le contrôle de qualité dans l'analyse élémentaire minérale des matériaux silicatés et des végétaux (majeurs et traces)

C.RIANDEY, P.ALPHONSE, M.L.RICHARD, G.CAS

ORSTOM Bondy

### 1. PREAMBULE

Si les procédures "assurance qualité" des analyses chimiques n'existent pas encore à l'Institut, par contre, le contrôle de qualité existe depuis longtemps, au moins à l'un des Laboratoires de Bondy.

Le sujet sera traité dans le cas précis des besoins analytiques de l'ORSTOM et plus particulièrement en ce qui concerne l'Unité SPECTROCHIMIE. On s'en tiendra à l'analyse des roches destinée à appuyer les recherches géochimiques et métallogéniques de l'Institut. Il sera aussi brièvement abordé au niveau de l'analyse des plantes, principalement du diagnostic foliaire.

Le Laboratoire étudie depuis une trentaine d'années des matériaux géochimiques de référence appelés auparavant "étalons naturels" et aujourd'hui géostandards.

### 2. MATERIAUX SILICATES

#### 2.1. UTILISATION DES MATERIAUX DE REFERENCE

Le Tableau 1 est une liste non exhaustive des chaînes nationales et internationales d'étalons de référence dont nous avons étudié et utilisons les matériaux. Ils sont employés depuis une à deux décades pour les éléments majeurs et quelques éléments mineurs, et depuis quelques années pour les éléments traces, lorsque les valeurs recommandées sont devenues plus fiables. On en possède une cinquantaine, de divers types, des roches acides aux roches basiques.

Comment utiliser ces matériaux ? Il existe deux possibilités :

- s'étalonner directement avec les géostandards, ainsi que cela se fait couramment en Fluorescence X et en Activation neutronique. Toutefois nos équipements (spectromètre d'Absorption atomique flamme et électrothermique, spectromètre d'Emission flamme et plasma, auto-analyseur chimique) travaillent essentiellement sur solution. Les solubilisations étant longues et délicates, et la consommation de géostandards non négligeable, l'on n'emploie cette méthode qu'exceptionnellement.

- on préfère utiliser des étalons synthétiques et aligner la mesure des géostandards sur leur valeur recommandée, en modifiant les conditions opératoires et les réglages, voire même le protocole complet (y compris éventuellement la solubilisation) jusqu'à ajustement satisfaisant.

Faisons quelques observations sur cette pratique du calage et du contrôle de nos résultats avec les géostandards en prenant des exemples.

## 2.2. CAS DES ELEMENTS MAJEURS

Il n'y a plus beaucoup de problème dans ce domaine aujourd'hui, les dosages ont été affinés il y a plusieurs années en particulier avec la Spectrométrie d'Emission de plasma.

Trois éléments posaient problème: la silice, l'alumine et le phosphore.

### *Silice*

La FIG. 2 représente une comparaison analytique inter-laboratoires et inter-méthodes (1). Nos résultats sont en abscisses (Emission de plasma). En ordonnées sont portées les valeurs du CAESS (Centre Armoricaïn d'Etude des Socles, Rennes) (Fluorescence X) et de l'ORSTOM Nouméa (Autoanalyse chimique).

Avec un étalonnage synthétique nos résultats étaient déficitaires. La question a été résolue en s'étalonnant avec des géostandards convenables. La corrélation est alors bonne. Les résultats internes plasma et autoanalyse chimique se recoupant également, il pouvait y avoir un problème au niveau solubilisation. Pourtant il est bien connu que la fusion au four HF est la meilleure.

### *Alumine*

La légende de la FIG. 3 est la même que précédemment (1).

Il existe une certaine dispersion des résultats de l'alumine quelle que soit la méthode, même si l'on considère que les échelles sont ici très dilatées.

Par ailleurs, l'alumine semble être un peu surdosée à Bondy. Toutefois nous avons bien trouvé les valeurs recommandées pour nos géostandards (les autres Laboratoires n'ont pas donné leurs résultats d'échantillons de référence, ou n'en ont pas passé). Alors quelles sont les valeurs vraies ?

La dispersion subsiste, que l'étalonnage soit synthétique ou que l'on s'étalonne avec les géostandards. Le Tableau 4 compare les résultats des deux modes pour quelques échantillons et trois étalons géochimiques de référence DRN (Diorite) GA et GH (Granites):

ETS = étalonnage synthétique,  
MR = étalonnage matériaux de référence,  
VR = valeurs recommandées.

On ne peut pas conclure qu'une méthode soit supérieure à l'autre.

### *Phosphore*

L'analyse classique de P205 en flux continu est abandonnée en raison de l'interférence de la silice. Le phosphore est déterminé par Emission de plasma à 214, 930 nm. Il peut y avoir des problèmes de justesse aux faibles teneurs, la détection de notre spectromètre n'étant que de quelques centièmes de pour cent.

### Conclusions sur les éléments majeurs

D'une façon générale, si l'on compare les valeurs de travail des géostandards des deux grandes compilations de la revue "Géostandards Newsletter":

- N° spécial de Juin 84 (2),
  - N° spécial d'Avril 89 (3),
  - et même d'ailleurs depuis bien avant 84,
- l'on s'aperçoit qu'elles ont très peu changé.

On peut donc leur faire entière confiance.

Il faut seulement faire quelques remarques quant aux procédures utilisées, c'est à dire par exemple les numéros spéciaux cités ci-dessus. En effet si on trouve des indications quant à la justesse des valeurs (les valeurs recommandées sont soulignées par exemple) il n'y a pas d'information sur l'incertitude associée. C'est regrettable. Il faut généralement les rechercher dans les publications d'origine pour dresser le tableau 5 (extrait) où figurent les écarts types trouvés dans un Géostandards Newsletter de 1983 (4).

Il est pourtant tout à fait indispensable de savoir où on se situe et si la valeur trouvée est acceptable.

Cette remarque est aussi valable pour les éléments traces et même surtout pour eux.

### 2.3. CAS DES ELEMENTS TRACES

Même en matière d'analyse des éléments en traces ou ultra-traces, les Géochimistes et Métallogénistes sont très exigeants au niveau justesse des résultats car ils procèdent à des recoupements avec d'autres Laboratoires spécialistes, souvent mieux équipés, et avec d'autres travaux de recherches à travers le monde.

Pour être compétitifs et même meilleurs, il faut ici, plus que jamais, rechercher un calage précis sur les géostandards.

#### 2.3.1. Adéquation du calage

Diverses conditions opératoires et divers paramètres sont essentiels à l'obtention d'un bon calage. Deux exemples peuvent être donnés parmi d'autres:

- choix de la radiation en fonction de la concentration

S'agissant du cérium, le Tableau 6 compare la Fluorescence X-Laboratoire de Géologie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (FX) l'Activation neutronique-CEN, Saclay (AN) et l'Emission de plasma (ICP) à deux longueurs d'ondes différentes pour cinq géostandards (MRG1-Gabbro, DRN-Diorite, SY3-Syérite, GSP1-Granodiorite, GH-Granite) et quelques échantillons. La colonne VR indique les valeurs recommandées des standards (5).

Il est clair que la radiation à 418,683 nm est la plus exacte aux faibles teneurs, cas des échantillons considérés ici. On note d'ailleurs un bon accord entre AN et ICP. Par contre, le cérium est fortement surdosé par FX.

- choix de la solubilisation en fonction de la matrice

La solubilisation classique est l'attaque fluorhydrique avec élimination de la silice.

Mais pour le zirconium dans les granitoïdes, il faut une attaque alcaline (fusion au métaborate) et a contrario, pour les roches alcalines une attaque acide.

Le chrome et le vanadium notamment, sont déficitaires aussi sur attaque acide, même en bombe, il faut une fusion pour être quantitatif.

On ne peut donc pas tout passer au même moule. Sinon, ce n'est plus de la chimie fine, spécifique de programmes de recherche.

#### 2.3.2. Fiabilité des valeurs recommandées des éléments traces

Il est possible de se faire déjà une idée de cette fiabilité au travers du Tableau 7, extrait du numéro de Géostandards Newsletter d'avril 89 (6) où se trouve une nouvelle compilation des résultats

en traces de six géostandards préparés par l'ARNT il y a vingt ans (nos résultats avaient été publiés dans la revue Analisis en 1973) (7).

Trois constatations s'imposent:

- les valeurs d'un grand nombre d'éléments sont confirmées,
- une partie cependant est modifiée, comportant des éléments pourtant couramment analysés depuis longtemps (Ni, Rb, Li, V, Co, Cr, Zn).

- la dernière partie, valeurs nouvelles, concerne des éléments rarement analysés, ou depuis peu (les terres rares par exemple).

Il est normal que les valeurs évoluent avec les méthodes, mais il faut maintenant en tirer les conséquences pratiques. La prise en considération de quelques exemples de géostandards du tableau 8 permet de le faire. Les colonnes éléments de ce tableau sont divisées en deux (à gauche: la valeur recommandée avant juillet 89, à droite: la nouvelle valeur Géostandards Newsletter de juillet 89). La valeur unique signifie pas de changement. La valeur dans l'angle inférieur droit de chaque case est celle qui a été trouvée au Laboratoire.

Trois cas se présentent:

- la valeur recommandée est inchangée ou a très peu varié. En parcourant le tableau on peut conclure que c'est généralement le cas. Ce qui est réconfortant,

- la valeur recommandée a changé et le calage sur l'ancienne valeur a été possible.

Exemple du baryum pour le géostandard MRG1:

- .ancienne valeur : 50 ppm
- .valeur de calage: 48 ppm
- .nouvelle valeur : 61 ppm

Il est nécessaire de reprendre le calage sur la nouvelle valeur. La même remarque peut être faite encore, colonne baryum pour SY3.

- la valeur recommandée a changé, mais le calage sur l'ancienne valeur n'a pas été possible, et pour cause, elle était passablement erronée.

Exemple du lanthane pour SY3:

- .ancienne valeur : 1950 ppm
- .valeur de calage: 1315 ppm
- .nouvelle valeur : 1340 ppm

En conséquence, les résultats ont été rendus sous réserve, alors qu'en fait, ils pouvaient être garantis, étant proches des teneurs "vraies".

Mêmes remarques, colonne La pour MAN où la différence, est encore plus importante (facteur 2 à 3), et colonne Dy pour SY3.

Si dans ce qui précède, la justesse est maintenant restaurée, il subsiste encore d'autres déterminations toujours peu précises. Citons les faibles teneurs, notamment au niveau de la ppb (et en deçà), nécessaires à l'Absorption atomique électrothermique et qui vont l'être pour la Spectrométrie de masse-ICP.

Sans aller jusque là, prenons l'exemple du nickel, dosage pourtant banal, dont les résultats laissent perplexe. Le diagramme de la figure 9 (1) est analogue à ceux présentés précédemment pour les éléments majeurs (Fig. 2 et 3). En abcisses, les déterminations de mêmes échantillons de roches à l'ORSTOM obtenues par ICP, en ordonnées, celles du CAESS par FX et celles du CEN par AN. Le moins que l'on puisse dire est que la dispersion est grande.

Le Tableau 10 compare aussi des résultats du nickel entre les trois méthodes pour des géostandards et d'autres échantillons. Les valeurs recommandées pour ces géostandards sont données colonne VR

(5). Le calage est généralement correct. Mais la concordance entre ICP et AN est plutôt lâche en particulier aux faibles teneurs. La FX n'est pas assez sensible.

Le tableau 11 qui porte encore sur d'autres échantillons (5), montre que finalement nous avons trouvé un bon ajustement interne entre ICP et Absorption atomique électrothermique (AASF). C'est peut être la solution. C'est en tout cas la nôtre.

### Conclusions sur les éléments traces

Le dosage des traces présente encore dans un certain nombre de cas de sérieuses difficultés. Cependant, les matériaux de référence, malgré quelques imperfections, sont néanmoins irremplaçables pour la mise au point des méthodologies et pour accroître la fiabilité des résultats.

### 3. VEGETAUX

Bien que ce ne soit pas l'activité principale, des analyses de plantes sont toujours demandées (diagnostic foliaire, éventuellement silice, Fe, Al, Ti, et quelques oligo-éléments).

Il n'est pas question de développer ce sujet ici, étant donné d'une part qu'il est traité par ailleurs, et d'autre part que les problèmes liés aux standards utilisés en analyse végétale ne sont pas différents de ceux qui viennent d'être discutés dans cette étude. Il faut néanmoins rappeler ici que l'ORSTOM, via le Laboratoire de Bondy est membre du Comité Inter Institut Européen d'étude des techniques analytiques (CII). C'est une chaîne analytique, qui vient de fêter son trentième anniversaire, destinée à établir des valeurs de référence surtout pour certaines parties anatomiques de divers végétaux.

Le tableau 12 liste les échantillons disponibles. Rappelons aussi que l'Unité gère la banque de ces matériaux qui est donc située à Bondy. Autant que faire se peut, elle continue à apporter la contribution de l'ORSTOM à l'étude des échantillons du Comité.

Quoi qu'il en soit, les analyses de plantes sont calées et contrôlées par ce moyen et les valeurs trouvées pour ces "phytostandards" sont comme pour les géostandards, jointes aux résultats d'analyse remis aux Chercheurs à toutes fins utiles.

Il reste à inviter les autres Laboratoires ORSTOM qui ont des plantes à analyser à se servir aussi de ces matériaux, et par la même occasion à en envoyer les résultats afin d'augmenter la participation de notre Institut.

### 4. CONCLUSION GENERALE

L'AFNOR définit la qualité comme étant "l'aptitude d'un produit ou d'un service à satisfaire les besoins des utilisateurs". En matière d'analyse, la qualité est certes une affaire de contacts humains, de relation avec les utilisateurs, mais surtout de beaucoup de technique et de méthode. En fait, elle est une question de formation, d'organisation, d'équipement, de méthodologie etc... Bref la qualité se construit plus qu'elle ne se contrôle.

### Références

- (1) J.P.EISSEN, C.RIANDEY, Analyses géochimiques de roches, Rapport interne, Nov. 1989.



(2) K.GOVINDARAJU, Compilation of working values and sample description for 170 international reference samples of mainly silicates rocks and mineral, Geostandards Newsletter, Vol.8, Special Issue, 73p, July 1984.

(3) K.GOVINDARAJU, 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards, Geostandards Newsletter, Vol.13, Special Issue, 113p, July 1989.

(4) E. GLADNEY, C. BURNS and I. ROELANDTS, 1982 compilation of elemental concentrations in eleven United States Geological Survey Rock Standards, Geostandards Newsletter, Vol.7, N°1, 3-226, Avril 1983.

(5) C. RIANDEY, Comparaisons inter-laboratoires. Bilan du test éléments traces. Rapport, Nov. 1988.

(6) K.GOVINDARAJU, and I.ROELANDTS, 1988 compilation report on trace element in six ANRT rock reference sample, Geostandards Newsletter, Vol.13, N°1, 5-69, April 1989.

(7) C.RIANDEY, M.PINTA, Application de l'atomisation par voie thermique à la détermination de quelques éléments traces dans les sols et les roches, Analisis, 2, 179-185, 1973.

## Tableau 1

CHAINES D'ECHANTILLONS GEOCHIMIQUES DE REFERENCE  
ETUDIES ET UTILISES A BONDY

ANRT	Association Nationale de la Recherche Technique, Paris.
BCR	Communitaire Bureau of Reference, Brussels.
CCRMP	Canadian Certified Reference Materials.
CRPG	Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy.
GIT-IWG	Groupe International de Travail- International Working Group.
GSI	Geological Survey of Japan.
NBS	National Bureau of Standards, USA.
USGS	United States Geological Survey, Reston.

FIG. 2

SILICE: COMPARAISON ORSTOM Bondy (ICP)  
avec CAESS Rennes (FX) et ORSTOM Nouméa (Col.)

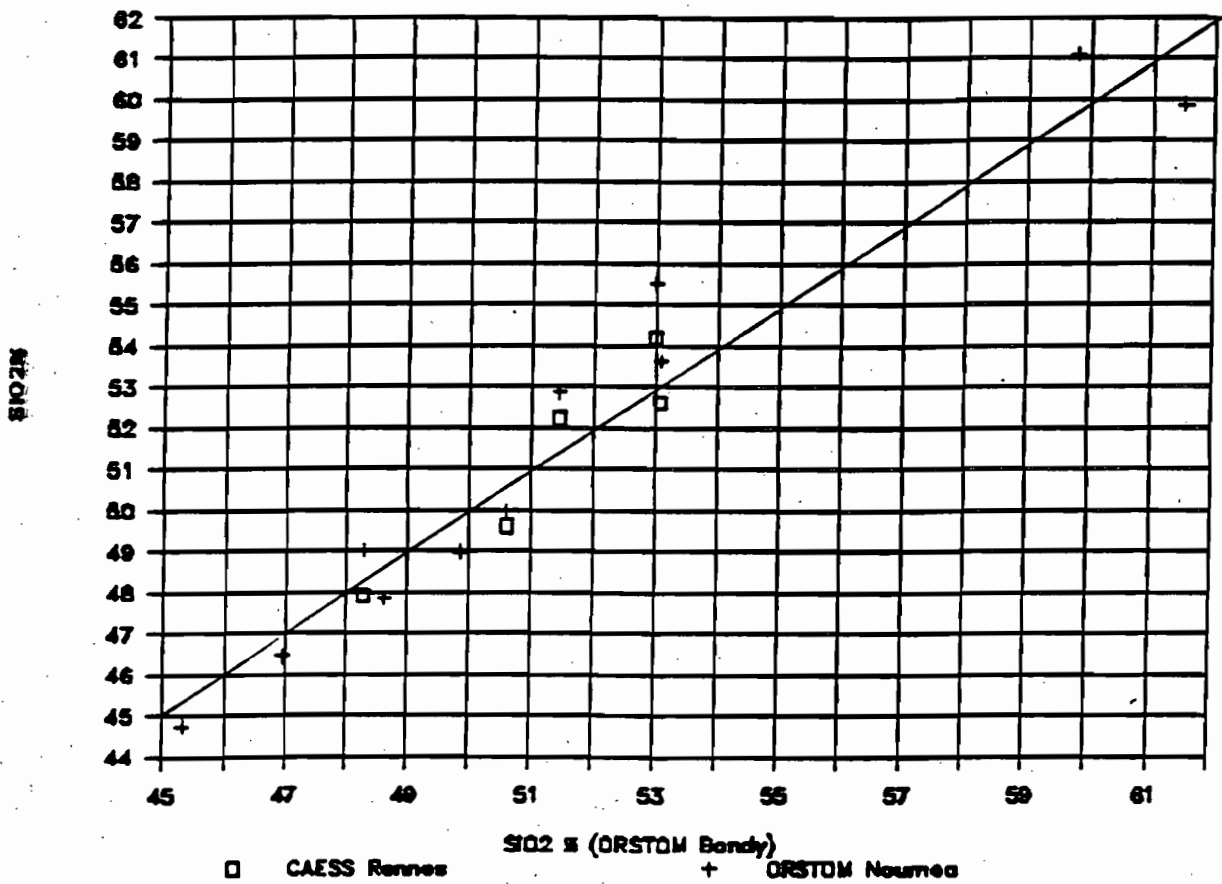


FIG. 3

ALUMINE: COMPARAISON ORSTOM Bondy (ICP)  
avec CAESS Rennes (FX) et ORSTOM Nouméa (Col.)

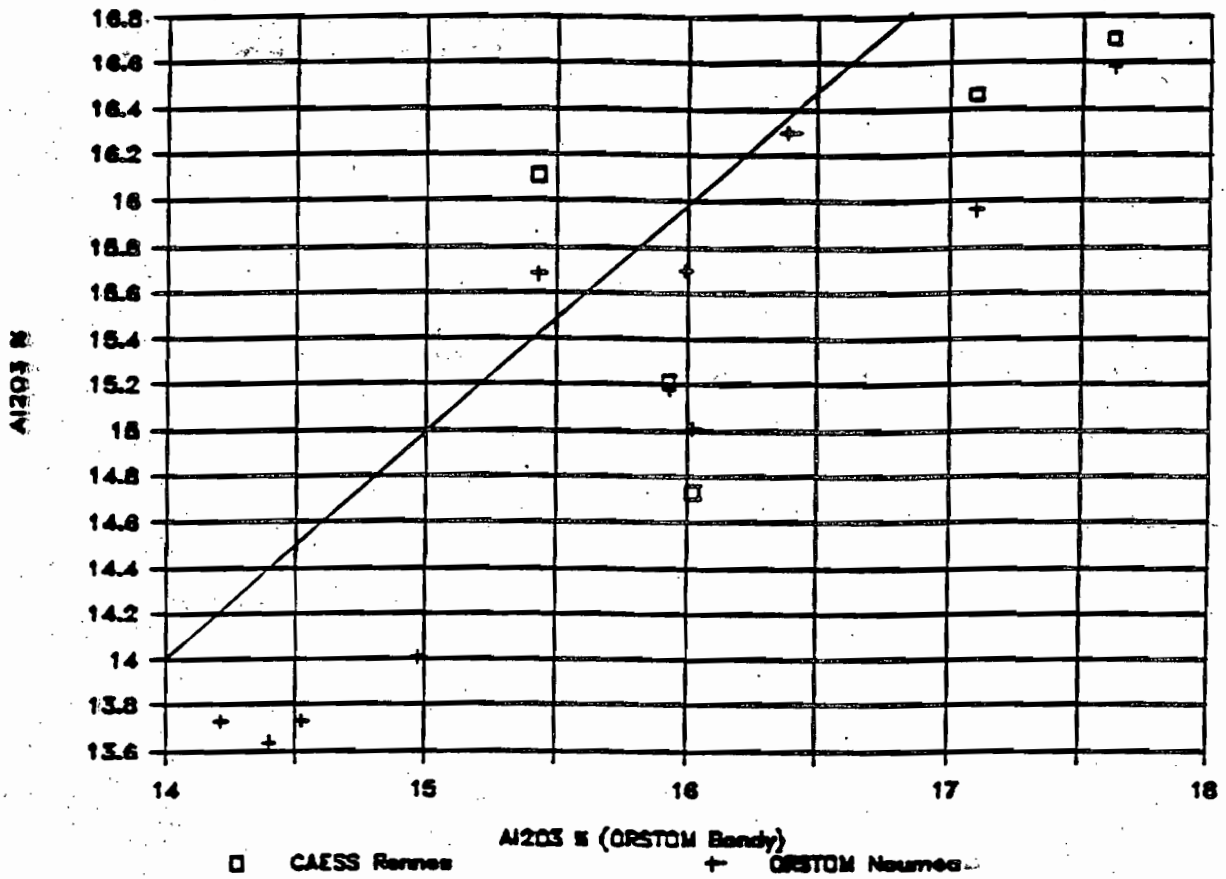


Tableau 4

ALUMINE: COMPARAISON ETALONNAGE SYNTHETIQUE (ETS)  
ET ETALONNAGE AVEC GEOSTANDARDS (MR)

Dosage	AL-ETS	AL-MR	AL-VR
Unité	%	%	%
Echant. I			
A. 47	17.10	17.03	
A. 50	8.50	8.50	
A. 237	16.63	16.43	
A. 252	9.73	9.80	
A. 263	16.63	16.42	
A. 297	17.73	17.38	
A. 318	10.19	10.25	
A. 386	14.75	14.89	
A. 440	16.01	16.23	
A. 515	14.73	14.73	
DRN	17.45	17.25	17.52
GA	14.77	14.40	14.50
GH	12.47	11.94	12.50

Tableau 5

GEOSTANDARDS: EXEMPLES DE VALEURS RECOMMANDEES  
AVEC LEURS ECARTS-TYPES

Dosage	SiO <sub>2</sub>	s	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	MnO	s	MgO	s
Unité	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Echant. I										
G-2	169.84	.60	15.14	.23	1.87	.12	.034	.005	.763	.066
GSP-1	167.37	.49	15.16	.28	1.75	.18	.040	.005	.988	.078
AGV-1	159.25	.58	17.15	.34	4.47	.22	.096	.008	1.530	.100
BCR-1	154.35	.51	13.63	.25	3.59	.28	.182	.012	3.450	.170

Dosage	CaO	s	Na <sub>2</sub> O	s	K <sub>2</sub> O	s	TiO <sub>2</sub>	s	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	s
Unité	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Echant. I										
G-2	11.97	.10	4.87	.12	4.49	.14	.492	.037	.14	.01
GSP-1	11.04	.10	2.80	.09	5.51	.14	.656	.040	.28	.02
AGV-1	14.94	.14	4.25	.12	2.90	.10	1.060	.050	.48	.03
BCR-1	16.95	.15	3.27	.11	1.69	.08	2.220	.100	.37	.02

Tableau 6

CERIUM: COMPARAISON ICP SUR 2 RADIATIONS (ORSTOM Bondy)  
 AVEC FX (Mines Saint-Etienne) ET AN (CEN Saclay)

Dosage Unité	FX PPM	AN PPM	ICP 1 PPM	ICP 2 PPM	VR PPM
Echant.					
MRG1			40.0	25.2	25.0
DRN			46.7	40.0	46.0
SY3			2051.0	2183.0	2200.0
GSP1			402.0	403.0	400.0
GH			53.0	52.0	50.0
SR02		20.6	32.0	21.2	
08	18.9	16.1	32.0	16.9	
27	12.9	9.9	33.0	10.3	
29	39.8	32.0	48.0	34.5	
32	41.5	27.8	44.0	30.6	
36	25.6	21.7	30.0	23.7	
PA13	42.1	30.7	40.0	39.3	
14	26.7	15.9	36.0	17.0	
16	33.3	24.7	36.0	22.9	
17	60.2	42.0	47.0	45.4	

ICP (1) à 380.171 nm

ICP (2) à 418.683 nm

Tableau 7

**ECHANTILLONS DE REFERENCE ANRT  
VALEURS DE TRAVAIL (WVs) CONFIRMÉES, MODIFIÉES ET NOUVELLES**

	data <sup>1</sup>	WVs <sup>2</sup>	WVs - Confirmed <sup>3</sup>	WVs - Modified <sup>4</sup>	WVs - New <sup>5</sup>
DR-N	897	43	As, Ba, Be, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, La, Pb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, U, Zn, Zr	Eu, F, Gd, Hf, Li, Nb, Nd, Ni, Rb, Sb, Ta, V, Y, Yb	B, Dy, Er, Ho, Lu, Pr, S, W
UB-N	646	38	As, Ba, Cl, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zr	B, Co, Ga, Li, Sb, Sc, Y, Zn	Be, Ce, Dy, Er, Eu, F, Gd, Hf, La, Lu, Nd, S, Sm, Tb, Th, U, W, Yb
EX-N	423	35	As, Ba, Be, Co, Cu, Ga, Pb, Sc, Ta, Th, U, V, Zr	Ce, Cr, Eu, La, Ni, Sr, Y, Zn	F, Gd, Hf, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Rb, Sb Sm, Sn, Tb, Yb
DT-N	348	31	Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ni, Sb, Sr, Ta, U, Zn, Zr	Ce, Eu, Hf, Nd, Pb, Sc, Th, V	Cs, F, Gd, La, Li Lu, Rb, Sm, Tb, Y, Yb
GS-N	764	44	Ba, Be, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, F, Ga, La, Li, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sr, Ta, Tb, U, V, Y, Zn, Zr	Cd, Ce, Cl, Hf, Lu, Nb, Sb, Sc, Sm, Th, W, Yb	As, Dy, Er, Gd, Ho, Mo, Pr, Sn
FK-N	454	40	Ba, Be, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Hf, La, Li, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, V, Yb, Zn, Zr	Cd, Ce, Ga, Lu, S, Sb, Sm, Ta, Th, U Y	Cl, Dy, Er, F, Gd, Nd, Tb, W

1 - Number of compiled data

2 - Number of elements for which WVs have been assigned

3 - Elements for which the WVs are the same as in the earlier reports (Xxxxx)

4 - Elements for which there is change in the WVs compared to the earlier reports

5 - Elements for which WVs have been assigned newly assigned in this report



**FLUCTUATIONS DES VALEURS RECOMMANDEES  
DE CERTAINS GEOSTANDARDS**

Géostandard	Eléments dosés (ppm)							
	Ba		Ce		Dy		La	
BEN (basalte)	1025		152		6.4		82	
IWG	980		141		6.5		79	
DRN (diorite)	385		46		4		21	
ANRT	360		45.9		5		20	
GSP1 (granodio.)	1300	1310	400		5.4	5.5	195	184
USGS	1270						185	
MAN (granite)	42		10	1			1	0.4
IWG							0.3	
MRG1 (gabbro)	50	61	25	26	3	2.9	10	9.8
CCRMP	48						9.8	
SY3 (syénite)	430	450	2200	2230	80	118	1950	1340
CCRMP	426				113		1315	

Géostandard	Eléments dosés (ppm)							
	Nd		Sc		Sm		Sr	
BE: (basalte)	70		22		12		1370	
IWG	61		22.2		13.6		1336	
DRN (diorite)	22	23	28		5.3		400	
ANRT	21.3		28.6		4.5		385	
GSP1 (granodio.)	190	196	6.6	6.2	25	26.3	233	234
USGS			6.4		24.7		231	
MAN (granite)			0.24				84	
IWG			0.22				84.7	
MRG1 (gabbro)	20	19.2	48	55	5	4.5	260	266
CCRMP	20		51		4.5		253	
SY3 (syénite)	800	670	7.6	6.8	100	109	306	302
CCRMP			6.5		108		299	

FIG. 9

NICKEL: COMPARAISON INTER-LABORATOIRES ET INTER-METHODES

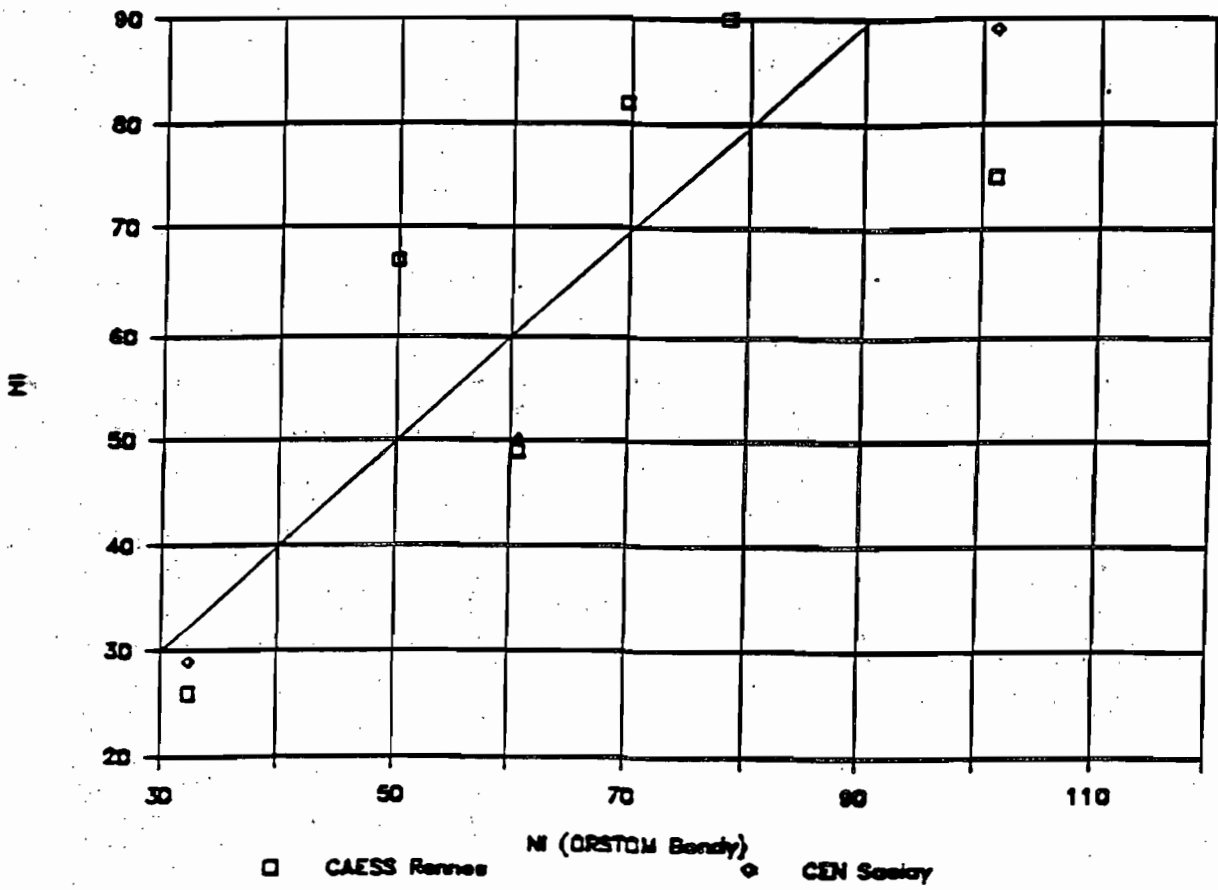


Tableau 10

NICKEL: COMPARAISON ICP ORSTOM Bondy  
avec FX (Mines Saint-Etienne) et AN (CEN Saclay)

Dosage	FX	AN	ICP	VR
Unité	PPM	PPM	PPM	PPM
Echant.				
MRI1			176.0	195.0
DRN			22.0	16.0
SY3			11.0	11.0
GSP1			10.4	9.0
GH			4.0	3.0
SR02		1.6	5.5	
08	L.D.	21.9	22.0	
27	L.D.	9.9	13.5	
29	L.D.	3.8	9.0	
32	L.D.	3.8	7.0	
36	L.D.	4.2	6.9	
TA13	L.D.	1.1	5.4	
14	L.D.	16.8	19.0	
16	L.D.	5.9	10.5	
17	L.D.	.3	2.8	

L.D. = limite de détection: <6

Tableau 11

NICKEL: COMPARAISON INTERNE ORSTOM Bondy  
(ICP avec Absorption atomique sans flamme)

Dosage	ICP	AASF
Unité	IPPM	PPM
Echant. 1		
POT.1	119.0	18.0
POT2	120.0	25.0
POT3	130.0	31.0
POT4	119.0	20.0
POT5	146.0	45.0
POT6	134.0	34.0
POT7	144.0	44.0
POT8	125.0	26.0
POT9	129.0	29.0

Tableau 12

VEGETAUX MATERIAUX DE REFERENCE CII  
BANQUE A BONDY

Alfalfa (luzerne)	Oranger
Betterave	Oeillet
Chêne	Pêcher
Chou	Orge (tige)
Codia discolor	Pin (aiguilles)
Coton	Pin (écorce)
Eucalyptus	Pommier golden
Foin	Pomme fruit
Hévéa	Riz
Laitue	Tabac
Ray-grass	Vigne
Maïs	Tourbe blonde
Olivier	



PROBLÉMATIQUES EXPÉRIMENTALES  
ET  
MÉTHODES STATISTIQUES

Y. ESCOUFIER

### I.1) Il n'y a pas de **statistiques** sans données.

Les méthodes statistiques n'inventent pas de l'information. Elles ne peuvent que remplacer les données disponibles par des **résumés** qui ont l'avantage d'être **synthétiques** donc manipulables et le désavantage d'être **simplificateurs** : une série d'observations ne se réduit pas à sa moyenne ; un plan factoriel ne donne qu'une vision approchée d'une réalité plus complexe.

### I.2) "Faire des statistiques" c'est présenter des résumés, des résultats et les commenter.

"Faire de la statistique" c'est développer des méthodes qui fourniront de nouveaux résumés et expliciter les avantages et les propriétés de ces résumés.

"Faire des statistiques" c'est par exemple calculer une moyenne arithmétique. Donner un intervalle de confiance pour cette moyenne, c'est à un certain sens la commenter.

"Faire de la statistique" c'est par exemple avoir trouvé dans un certain contexte la loi dite de Student qui permet la construction de l'intervalle de confiance dans ce contexte ; c'est étudier dans quelle mesure la construction reste valide si on s'écarte du contexte initial.

Les moyens informatiques rendent aujourd'hui tout à fait facile l'obtention des résultats. L'interprétation suppose une connaissance raisonnable des bases mathématiques des méthodes.



## II.1) Pourquoi recueillir des données ?

- Pour prendre connaissance d'un phénomène, dans un but d'**exploration**.

On se demandera quelles sont les espèces d'arbres présentes dans une forêt ? On se demandera s'ils existent des liens entre la taille des arbres et leur position ?

On est là en présence de **Questions ouvertes**.

La liste des réponses possibles n'est pas fixée à l'avance.

- Pour vérifier des hypothèses faites sur le fonctionnement d'un phénomène. On veut **mettre une hypothèse à l'épreuve**, pour la confirmer ou l'infirmier.

On veut vérifier qu'il y a plus de pins que de bouleaux. On veut vérifier un effet nuisible des positions de bordure.

On est là en présence de **questions fermées**. La liste des réponses possibles est fixée à l'avance. Dans nos exemples, la réponse doit être Oui ou Non.

Il est important quand on entreprend une étude statistique de savoir dans quel contexte on se situe car les méthodes susceptibles de répondre à des questions ouvertes ne sont pas les mêmes que celles qui peuvent répondre à des questions fermées.

La problématique générale de l'étude doit guider dans le choix des méthodes à employer. La maîtrise d'une méthode statistique n'est pas une raison suffisante pour son emploi ; on doit se demander si elle est adaptée à la problématique de l'étude.

## II.2) Qui fixe la liste des variables à observer? Qui dresse le questionnaire?

- Mise à l'épreuve d'une hypothèse : l'énoncé de l'hypothèse fournit le plus souvent la liste des variables concernées.

Dans le premier exemple évoqué plus haut pour ce contexte c'est naturellement le nombre d'arbres qui doit être observé. Dans le second, on s'intéressera à des variables mesurant l'état des arbres : production, morphologie...

- Exploration : le désir d'exhaustivité conduit souvent à penser que la liste des variables doit être la plus longue possible. Il faut être conscient du fait que les inévitables connaissances préalables induisent des biais : il est toujours facile d'inventer des descripteurs pour un phénomène connu ; on peut totalement oublier un des aspects du phénomène.

On doit recommander une réflexion a priori sur les différents aspects du phénomène au besoin en regroupant des experts d'origine différente.

On demandera aux experts de dresser des listes des variables potentielles pour les différents aspects du phénomène.

Une première étude statistique aura pour but l'étude critique de chacune des listes, en particulier la mise en évidence des redondances.

### II.3) Statuts des variables observées

De même qu'on doit s'interroger sur la nature exploratoire ou confirmatoire de l'étude entreprise, on doit réfléchir aux rôles joués par les différentes informations disponibles.

- Certaines sont vraiment des descriptions des phénomènes étudiés. C'est leur comportement que l'on veut connaître.

- D'autres décrivent non pas les résultats obtenus mais l'environnement dans lequel le phénomène se déroule : ce sont des variables concomitantes dont on pense a priori qu'elles peuvent influencer sur les résultats. Leurs valeurs seront parfois contrôlées par l'observateur, d'autres fois simplement observées.

Par exemple dans une étude portant sur la faune d'une rivière, les descripteurs du phénomène seront des nombres et des tailles de poissons.

Des variables concomitantes non contrôlées peuvent être des vitesses de courant, la température de l'eau, la profondeur de la rivière, la flore environnante. L'heure de la pêche, la nature du matériel de pêche pourront intervenir comme variable concomitante contrôlée.

Les études exploratoires oublient trop souvent cette réflexion sur le statut des variables attendant de l'ordinateur qu'il suggère des idées à partir d'un agglomérat de variables dont les statuts n'ont pas été précisés. C'est une mauvaise pratique. Toute méthode statistique cherche à fournir un résumé ; le résumé est d'autant plus pertinent et lisible qu'il résume des variables naturellement associables.

Des méthodes exploratoires existent qui permettent d'utiliser de façon explicite et active les informations concomitantes. Elles ont l'avantage de permettre une vision plus fine de la part du phénomène étudié qui n'est pas dû à leur comportement.

### III) Méthodes confirmatoires

Principe :

Tout ensemble fini d'observations est issu d'une population hypothétique qui l'englobe.

L'objectif de toute étude est alors de façon explicite ou non d'induire du connu observé des informations sur la population hypothétique. Ceci fait, on pourra anticiper les comportements possibles d'autres finis éventuellement observables.

La méthodologie repose sur une caractérisation mathématique de la population. Dans l'approche la plus classique, la caractérisation comporte une forme mathématique dépendant de différents paramètres ( la loi normale dépend de deux paramètres).

Le fini observé permettra d'estimer les valeurs des paramètres ou bien de les comparer à des valeurs théoriques données ou à d'autres valeurs expérimentales.

Celui qui fait de la statistique trouve dans ce contexte des champs d'études théoriques immenses : Il étudie les propriétés des estimateurs, leur comportement quand la taille de l'échantillon augmente, il définit de nouveaux tests...

Celui qui fait des statistiques doit s'interroger sur la vraisemblance de la caractérisation de la population hypothétique : la méthode a été développée en supposant que dans la population hypothétique la variable avait une distribution normale. Est-ce raisonnable dans cette application précise ?

Il doit s'interroger sur l'adéquation entre le fini qu'il a observé et le fini considéré dans les déductions mathématiques : nombre d'individus suffisamment grand ; individus indépendants...

De nombreux travaux récents (robustesse, approche non-paramétrique, méthodes de ré-échantillonnage) tendent par des chemins différents à détendre le cadre souvent très contraignant des méthodes classiques.

#### IV) Méthodes Exploratoires

Objectif : mettre en évidence :

- les ressemblances et oppositions entre individus,
- les liaisons entre variables;

La méthodologie consiste à remplacer les tableaux observés par des (tableaux voisins susceptibles de) représentations graphiques (exactes) la lecture des graphiques apporte une information (exacte sur les tableaux voisins qu'on utilise comme une information approchée) sur les tableaux observés.

Trop de praticiens lisent la phrase précédente en oubliant les parties mises entre parenthèses. C'est oublier que toute méthode simplifiée pour résumer. Il sera toujours fondamental dans une méthode exploratoire d'apprécier l'approximation faite, c'est-à-dire la distance entre les données réelles et le résultat fourni.

Celui qui fait de la statistique rencontre à développer de telles méthodes des problèmes de nature souvent géométriques donc mathématiques mais aussi informatiques.

L'utilisateur doit être capable d'apprécier la qualité de l'approximation faite : c'est facile dans les méthodes factorielles qui apportent naturellement un élément quantificateur de cette approximation. C'est plus difficile pour les méthodes de classification et les méthodes récentes faisant un usage intensif de l'ordinateur.

Il doit aussi être capable de lire les résultats fournis c'est-à-dire qu'il doit avoir une bonne connaissance des règles de lecture des représentations graphiques.

**Bilan opération "échantillons témoins"****C. PAYCHENG**

Exposé du 19/09/89

**1) Echantillon témoin ORSTOM**

Lors de notre précédente rencontre en décembre 1986 nous avons décidé de créer un échantillon témoin de sols. La finalité était de le faire analyser dans nos divers laboratoires et d'en comparer les résultats (répétabilité, reproductivité).

Deux sols avaient été retenus :

- L'horizon A3 d'un sol ferrallitique moyennement désaturé des environs d'Adiopodoumé.
- un sol brun acide de la région de Nouméa.

Chacun de nos laboratoires a reçu 2 x 5 sacs de 1 kg de ces sols en provenance de Côte d'Ivoire et de Nouvelle-Calédonie ainsi que 4 prises de 10 g, 13 de 20 g et 12 de 5 g de chacun de ces sols soigneusement échantillonnés par Bondy.

Il serait regrettable de ne pas donner suite à cette opération dont la mise en place a coûté du temps et de l'argent. Veuillez donc à introduire régulièrement ces échantillons dans vos séries d'analyses. Marc PANSU a accepté de traiter les résultats ; adressez-les lui à Montpellier. Voir ci-dessous quelques-unes des valeurs qui nous sont parvenues, en nombre encore insuffisant pour être exploitées avec profit.

**2) Echantillons témoins extérieurs**

D'autres organismes dont c'est souvent l'une des vocations délivrent des échantillons témoins :

- . pour les sols (ISRIC) s'adresser à J. GAUTHEYROU à Bondy
- . pour les plantes (CII) et les roches s'adresser à Ch. RLANDEY à Bondy.

**3) Normalisation**

L'AFNOR (Association Française de Normalisation) désire réexaminer les normes françaises dans le domaine de l'étude des sols et pour cela calquer ses structures sur celles de l'ISO. Des sous-commissions sont créées à cet effet et traitent de :

- . terminologie
- . échantillonnage
- . méthodes chimiques et caractéristiques du sol
- . méthodes physiques

Le but est de préparer des normes pouvant être adoptées comme normes internationales.

Nos laboratoires ne peuvent rester étrangers à cette démarche. J.O. JOB est déjà membre de la sous-commission Terminologie. F. SONDAG accepte de suivre cette affaire avec nos collègues de Bondy, plus particulièrement dans le cadre de la sous-commission Chimie.

Cette participation n'induit pas l'obligation d'essais croisés interlaboratoires.

### 5) Résultats des 2 échantillons témoins ORSTOM

#### a) sol ferrallitique (Côte d'Ivoire)

	Dakar moyenne sur 10 répétitions	Nouméa moyenne sur 10 à 30 répét.	Lomé moyenne sur 2 à 5 répét.	Fort de France
PH eau	5,0	5,1	5,7	
kCl	4,6	4,7	4,9	
Arg. %	15,7	16,0	15,1	12,3
LF %	6,4	6,5	5,6	7,8
LG	7,5	6,1	5,5	4,9
SF	29,6	41,1	31,7	28,8
SG	40,1	29,6	41,3	43,1
H <sub>2</sub> O	0,8	-	-	1,1
M <sub>2</sub> O	0,6	0,6	0,7	0,7
Tot.	100,7	99,9	99,9	98,7
C %.	3,37	3,58	3,82	3,87
N %.	0,36	0,34	0,32	0,33
C/N	9,4	10,5	11,9	11,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tot %.	0,37	0,39	0,48	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Olsen %.	0,06	0,054	0,098	0,040
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> libre %.	2,71	-	-	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total %.	3,70	3,17	-	
Complexe éch.				
Ca me/100 g	1,19	0,97	1,40	
Mg	0,69	0,61	0,77	
K	0,14	0,15	0,17	
Na	0,02	0,02	0,06	
Total S	2,04	1,75	2,40	
Cap T	4,21	3,65	3,28	
S/T %	48,5	47,9	73,2	

## b) sol brun acide (Nouvelle-Calédonie)

	Dakar moyenne sur 10 répétitions	Nouméa moyenne sur 10 répétitions	Lomé moyenne	Fort de France
PH eau	5,8	5,9		
kCl	5,0	5,1		
Arg. %	53,1	53,8	57,1	51,3
LF %	21,1	20,7	22,6	20,5
LG	11,0	11,2	10,0	8,7
SF	6,2	8,3	9,0	6,8
SG	3,5	3,1	3,4	3,4
H <sub>2</sub> O	4,8	-	-	7,0
M O	4,0	3,8	-	4,0
Tot.	103,7	100,9	-	101,7
C %.	22,7	22,15	-	23,45
N %.	1,78	1,65	1,66	1,7
C/N	12,8	13,4	-	13,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tot %.	0,45	0,42	1,43	1,84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Olsen %.	0,10	0,102	0,112	0,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> libre %.	2,58			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total %.	6,88	5,40		
Complexe éch.				
Ca me/100 g	18,28	16,21	-	
Mg	9,70	9,56	-	
K	0,38	0,41	0,52	
Na	1,37	1,31	1,65	
Total S	29,73	27,49	-	
Cap T	34,0	32,75	30,84	
S/T %	87,4	83,9		



**Exposé du 19/09/89**

*Mission Technique Equipements  
et Infrastructure Scientifiques*

C. PAYCHENG

Dans son discours inaugural des Journées de septembre, le Directeur Général remarquait qu'il n'avait pas encore eu le loisir de faire sérieusement l'examen des Missions Techniques pour préciser leur place dans le dispositif d'ensemble de l'Institut.

En tant que Responsable de la MTEIS, je continuerai donc d'informer la direction de l'ORSTOM du rôle de cette structure transversale et de ses possibles évolutions.

J'ai déjà eu l'occasion de définir ce rôle lors des journées de septembre 1988, devant la CS7 et dans différentes notes dont certaines vous étaient destinées. La vocation de la MTEIS est double :

- 1) veiller à la cohérence des équipements et des infrastructures scientifiques nécessaires à la bonne réalisation des programmes de recherche. C'est à dire définir les besoins, aider à leur arbitrage, contribuer à la mise en place des moyens, à leur maintenance, à leur bonne utilisation. C'est aussi, objectif plus difficile, arrêter une politique des équipements pour l'ORSTOM.
- 2) gérer les Unités Techniques (nos laboratoires d'analyses), leur budget, leur matériel, mais aussi, avec la CS7, leur personnel. Gérer c'est adapter cette structure aux besoins des UR, l'animer, la faire progresser en développant ses propres thématiques.

L'évolution de l'Institut, du partenariat, la notion de pôles géographiques, montrent bien l'utilité d'une structure transversale technique mettant à la disposition des chercheurs les équipements et les personnels nécessaires à la réalisation de leur programme là et quand il le faut. Cette structure gèrerait quelques bases permanentes, nos laboratoires, et veillerait à la meilleure utilisation des moyens et des compétences.

Les Missions Techniques doivent être clairement situées afin qu'elles puissent en conséquence afficher leurs besoins ; le Projet d'Etablissement de l'ORSTOM devra définir cette place.

**L'ANALYSE FOLIAIRE : POURQUOI ? COMMENT ?****par Madame A. BONVALET, CIRAD - GERDAT****PRINCIPES ET PRATIQUES  
DANS L'ANALYSE FOLIAIRE****INTRODUCTION**

Pour la croissance, le développement et la production de récolte, les plantes demandent la fourniture continue et bien ajustée d'éléments nutritifs minéraux essentiels aux racines pour l'absorption et le transport vers les parties aériennes.

Ces éléments nutritifs sont divisés en macroéléments, N, P, Ca, Mg et S, et en microéléments Fe, Mn, Cu, Zn, Mo et B. Les préfixes macro et micro se rapportent aux demandes quantitatives. Si un de ces éléments est en apport limité, la performance de la récolte décroît et résulte à la fin en désordres nutritionnels. Des insuffisances en éléments minéraux se manifestent en termes de rendement de culture réduits et/ou en pauvre qualité du produit.

Dans les premiers stades de la déficience, des dépressions considérables du développement peuvent être observées. Dans le cas de déficiences très sévères, celles-ci sont reflétées par la présence de simples ou multiples symptômes visuels caractéristiques, tels que décolorations, chlorose et malformations de plusieurs parties de la plante. Evidemment, les processus chimiques dans la plante se renversent. Ceci en retour affecte les processus physiologiques et les mécanismes de la production.

Une détérioration définitive de la capacité de production des plantes peut être prévenue par une intervention précoce en ajustant la nutrition minérale par addition d'engrais.

Depuis deux ou trois décades, les techniques analytiques pour les plantes ont été développées pour aider à l'apport et à l'utilisation convenable des engrais.

En général, les feuilles ont été prouvées être la partie la plus appropriée de la plante et l'analyse foliaire a été développée et affinée pour un ajustement qualitatif et quantitatif de la nutrition minérale.

### ANALYSE DE LA PLANTE ET DIAGNOSTIC FOLIAIRE

Les feuilles sont considérées comme le foyer des activités physiologiques. Des changements dans la nutrition minérale sont reflétés dans les concentrations des éléments nutritifs de la feuille. La motivation pour la détermination des concentrations des éléments nutritifs dans les feuilles dans le but d'un diagnostic est basée sur le fait qu'il existe une relation significative entre l'apport d'éléments nutritifs et les niveaux de ces éléments et qui accroît ou décroît en concentration et en relation avec des rendements plus forts ou plus faibles, respectivement. En général, ces hypothèses sont valides mais une erreur importante peut être introduite parmi d'autres durant l'échantillonnage.

L'utilisation des niveaux d'éléments nutritifs de la feuille pour un diagnostic sûr et une interprétation d'engrais demande une large connaissance des influences agronomique, écologique et physiologique. Cette sûreté dépend aussi de la continuité d'établissement de la récolte en temps et place et des types de saisons. La continuité permet l'établissement d'un équilibre naturel entre la fourniture d'éléments nutritifs et la consommation et la performance de la culture sur des périodes étendues de temps et les possibilités pour déterminer les gammes optimales critiques et déficitaires pour une culture spécifique. Les effets des applications d'engrais peuvent être gérés par une analyse périodique permettant une intervention immédiate pour corriger les désordres nutritionnels survenant. Des succès significatifs avec le diagnostic foliaire ont été obtenus avec des plantes et arbres pérennes tels que le café, le thé, le poivre, les citrus, les bananiers, les palmiers à huile et les hévéas.

Les concentrations dans les feuilles sont déterminées par une analyse chimique. De nombreuses méthodes ont été développées, différant par le degré de sophistication, de complexité et de sûreté. Pour des applications de routine dans des pays en développement, des méthodes et des modes opératoires ont été proposés, combinant rapidité, simplicité et sûreté. La sûreté se rapporte au degré de sécurité et de précision et de validité des méthodes analytiques dans des conditions expérimentales variables.

Il est évident que des modes opératoires standards pour l'échantillonnage des feuilles sont essentiels pour garantir le coût et les efforts utilisés dans l'emploi des analyses et l'interprétation qui en découle.

### LES BASES DU DIAGNOSTIC FOLIAIRE

Il y a une série de conceptions de physiologie végétale qui ont une assez grande importance. Un aspect de la question est d'un côté la conception des fumures équilibrées, c'est-à-dire des fumures où tous les éléments nutritifs, tous les groupes de cations et d'anions sont apportés dans un équilibre bien précis, et, de l'autre, une conception qui cherche simplement à corriger d'abord les carences principales en apportant uniquement les éléments dont la déficience s'est manifestée.

Il convient de tenir compte avant tout de l'âge physiologique de la plante plutôt que son son âge chronologique qui peut être très différent. Il est important de faire, dans les études de diagnostic foliaire, une étude préalable de la croissance et du développement de la plante, de manière à déterminer les phases critiques que cette plante traverse au cours de sa vie, et on obtient ainsi des repères d'ordre physiologique.

Ces études de croissance et de développement ont une grande importance pour de nombreuses cultures parce qu'elles montrent les moments où les phénomènes de croissance, et par conséquent de métabolisme, sont les plus actifs. Des études ont montré qu'il y avait une relation très nette entre l'activité métabolique et leur capacité d'accumulation des ions minéraux.

Il est manifeste qu'il existe une certaine liaison entre ces divers ions quant à leur capacité d'accumulation et que ces liaisons doivent déterminer en partie l'efficacité d'une fumure appliquée au sol.

Une des grandes difficultés du diagnostic foliaire est le prélèvement correct de l'échantillon, et notamment la détermination précise de la feuille à prélever.

Il est tout à fait normal que, sur la base d'études purement physiologiques, on arrive à la conception d'un équilibre étroit devant exister entre les éléments minéraux pour que la fumure que l'on applique au sol soit la plus efficace possible.

En particulier, le point de vue qui a orienté au départ l'IRHO est un point de vue économique. Pour les cultures pauvres (arachides, palmier à huile, cocotier), il n'est pas imaginable de pouvoir apporter les tonnes d'engrais que l'on peut se permettre en Europe sur le blé, ou en Afrique sur l'ananas par exemple.

On est donc parti de l'idée qu'il convenait d'étudier l'effet de doses réduites et on ne peut alors dans ce cas apporter simultanément tous les éléments minéraux, c'est-à-dire N, S, P, K, Ca, Mg, etc, et éventuellement les oligo-éléments. La loi des facteurs limitants, connue sous le nom de loi de LIEBIG, a servi de point de départ en considérant que les points de vue agronomique et physiologique.

Dans une analyse de feuilles, on détermine les différents éléments minéraux présents, mais on ne sait pas alors sous quelle forme ils sont dans la cellule végétale.

Le diagnostic foliaire serait d'un intérêt très limité s'il n'était capable que d'interpréter des expériences dont on peut voir les résultats au point de vue agronomique et ne serait pas extrêmement rentable au point de vue pratique. Il faut que le diagnostic foliaire tende à généraliser les résultats obtenus dans une expérience et son intérêt principal réside dans l'établissement de relations entre les teneurs et les rendements, de relations entre les différents éléments minéraux.

Les concentrations des éléments dans les feuilles sont déterminées par l'analyse chimique. De nombreuses méthodes ont été développées avec différents degrés de complexité, de sophistication et de sûreté.

Il est évident que les procédés systématiques et standards pour l'échantillonnage sont essentiels pour garantir le coût et les efforts entrepris dans l'utilisation des analyses et leur interprétation.

Les considérations pratiques ont amené à échantillonner arbre par arbre dans de grandes zones, ou bien à prendre un grand échantillonnage de feuilles, et de considérer que les concentrations de ces échantillons sont représentatives de la population des arbres. La sécurité de cette méthode demande des zones d'échantillonnage uniformes et un nombre minimum d'arbres échantillonnés pour réduire le plus possible les variations entre plants.

D'autres sources importantes de variabilité peuvent affecter les teneurs dans la feuille : l'âge, l'espèce, les cultivars, les variétés, la position morphologique sur la

plante, les effets entre apports nutritifs aussi bien que les variations saisonnières, le moment de l'échantillonnage, les conditions climatiques.

Des erreurs pourront aussi provenir de la manipulation des échantillons, des méthodes de nettoyage, des procédés de séchage et de broyage, des conditions de stockage et, finalement, de méthodes analytiques hasardeuses et mal calibrées. Cependant, ces erreurs peuvent être partiellement neutralisées.

L'interprétation des niveaux des éléments dans la feuille est toujours faite en comparaison avec des valeurs de référence et il faut introduire des échantillons de référence (plantes en bonne santé) pour diminuer l'erreur dans l'interprétation.

## ECHANTILLONNAGE

### Choix des feuilles

Puisque les feuilles sont considérées comme le site le plus important pour la formation des composés organiques, et aussi comme l'indicateur de changement pour un apport minéral, les activités physiologiques sont à la source d'une variabilité considérable en regard des concentrations des éléments.

Les concentrations sont systématiquement influencées par, entre autres, l'âge physiologique de la feuille, la croissance au soleil ou à l'ombre, la position morphologique ou chronologique, la portion de feuille, la présence ou l'absence de fruits ou de fleurs et l'aspect de la plante.

Pour une plus grande sensibilité et une précision accrue dans la comparaison des teneurs dans les feuilles, chaque espèce demande une méthode spécifique standard et détaillée pour le prélèvement. Par exemple, on prélèvera pour l'Hévéa les feuilles basses placées à l'ombre tandis que pour le palmier à huile, la feuille 17 est considérée comme étant la plus représentative.

La précision de l'interprétation peut varier pour de nombreuses espèces avec les régions et les pays et, dans ce cas, elle devra être testée et ajustée.

### Aire d'échantillonnage

Elles peuvent, sans inconvénient, être très grandes bien que, pour une aire donnée, on puisse observer des variations d'un endroit à l'autre dues à des facteurs extérieurs. On fera alors des subdivisions pour avoir des lots homogènes. La cadre de ces subdivisions pourra être constitué par l'uniformité de la topographie, du type de sol, de l'aspect de la récolte, des conditions de drainage ou d'irrigation, des variétés de plantes et des pratiques culturales.

Chaque unité est échantillonnée séparément et, pour une grande surface, on obtiendra plusieurs échantillons représentant des portions homogènes d'une surface totale hétérogène. Les données de ces sous-unités permettront une interprétation donnant plus de renseignements que celle obtenue à partir d'un seul échantillon représentant la zone entière.

### Nombre d'arbres

Ce nombre, compris dans un lot-échantillon représentatif, dépend de la variation d'arbre à arbre pour chaque élément. Des évaluations de la variation de la valeur moyenne de la population pourront être obtenues à partir de l'échantillonnage et de l'analyse. En admettant une différence possible entre la moyenne de la population et la moyenne de l'échantillon, et en établissant un niveau de confiance pour permettre à la moyenne de l'échantillon d'être dans l'intervalle de l'erreur tolérable, le nombre d'arbres peut être calculé.

L'erreur tolérable habituellement adoptée est de 10 à 15 % pour une représentation convenable de la valeur moyenne de la population.

Des chercheurs ont travaillé sur ce problème et ont défini ce nombre pour plusieurs espèces. Ces nombres sont valides respectivement et ont donné une bonne approximation. Pour l'Hévéa, 40 arbres seront prélevés sur 26 ha et on a obtenu une bonne adéquation dans l'estimation des niveaux de 5 éléments majeurs avec une erreur tolérable de 15 %. Pour le Palmier à huile, 25 arbres sur 50 - 100 ha donnent un échantillon représentatif.

### Epoque de l'échantillonnage

Les plantes répondent à des changements de conditions corrélées aux phénomènes physiques de croissance, de développement floral et de la formation du fruit. L'effet caractérisé d'un ou de plusieurs de ces phénomènes se retrouve dans un changement de niveau des éléments minéraux dans les feuilles. Des influences externes telles que les variations saisonnières influent aussi sur ce niveau.

L'apport d'éléments nutritifs s'ajoute et complique l'action conjuguée de tous ces facteurs. Les périodes caractéristiques seront établies et associées avec les valeurs optimales, critiques ou de déficience indiquant les performances de la récolte. Les périodes de prélèvement devront être fixées.

### Pratique de l'échantillonnage

Un échantillonnage sélectif d'arbres isolés est fait dans le cas de feuilles montrant des déficiences visuelles. On prélèvera aussi un échantillon de référence d'une plante en bonne santé.

Des échantillons montrant des symptômes intermédiaires pourront être utiles lors de l'interprétation.

Pour une surface étendue, on suivra la règle d'un lot global avec un nombre d'arbres prédéterminé représentatif, les arbres choisis étant systématiquement répartis sur la surface entière. Les échantillons de référence proviendront de parcelle en bonne santé située dans la même zone.

Les informations détaillées seront rassemblées avec les données météo, le type de sol et sa composition, la topographie et le drainage, les pratiques culturales, les applications d'engrais et le résultat de la récolte. Toutes ces informations augmenteront la sécurité de l'interprétation et la recommandation des traitements.

La collecte des feuilles est une très importante activité. La précision des analyses dépend en grande partie de l'exécution correcte des prélèvements suivant des méthodes préconisées. Elle sera faite de préférence entre 7 et 10 heures du matin, et surtout pas pendant ou immédiatement après une pluie. Le personnel sera entraîné et le travail sous surveillance. L'échantillon final devra être de 25 à 30 grammes de matériel saché à l'air et, dans le cas d'échantillon trop important, on le réduira en appliquant la méthode 1/4.



### Fréquence de l'échantillonnage

Le nombre d'échantillonnage dépend de la précision désirée pour les recommandations, de la nature de la plante et de considérations économiques.

### Manipulation des échantillons

- Nettoyage : dans un délai de 6 heures après le ramassage, les feuilles seront nettoyées pour éliminer la poussière ou les souillures, en les essuyant avec un chiffon doux et en rinçant avec de l'eau distillée. Cette opération exécutée rapidement n'entraîne pas de perte en éléments nutritifs. Après élimination de l'excès d'eau, les feuilles sont placées dans des petits sachets en mousseline pour le séchage.
- Séchage : en étuve en acier inox et à air pulsé de préférence, à 70°C pendant 48 heures. A 90°C, on peut avoir des pertes importantes, surtout en N.
- Broyage : le matériel végétal peut être prébroyé pour l'envoi au laboratoire ou bien directement réduit en poudre. L'utilisation de broyeurs en acier inox est recommandée avec un tamis de 1 mm. On évite une contamination au broyage et on obtient un échantillon homogène. Les échantillons en poudre seront placés dans des sachets avec leur étiquette d'identification et stockés dans des lieux adéquats en attendant d'être analysés.

### Quelques exemples d'application

L'IRHO/CIRAD surveille avec cette technique de l'analyse foliaire environ 300 000 ha dont 200 expérimentations de 10 ha pour les plantations de palmiers à huile et de cocotiers.

L'IRCA/CIRAD prend en charge près de 80 000 ha d'hévéas.

Un client extérieur, pour qui nous faisons depuis 6 ans des analyses foliaires sur arbres fruitiers, rappelle l'intérêt de ces analyses car elles ont permis de réduire considérablement les fumures azotées sans nuire à l'aspect végétatif des arbres, d'avoir une meilleure conservation des fruits en chambre froide et de limiter la pollution des nappes par des nitrates. Il faut aussi prendre en compte l'économie financière réalisée par l'arboriculteur et ces analyses ont permis de montrer l'utilité de la localisation du phosphore et du potassium, de corriger les carences latentes (fer,

zinc, manganèse sur poirier, bore, zinc et manganèse sur pêcher).

### METHODES D'ANALYSES

Depuis le début de l'analyse foliaire, les équipements scientifiques ont beaucoup évolué et des méthodes plus sophistiquées ont été introduites et utilisées pour l'analyse de routine.

Des techniques semi-automatiques ont réduit considérablement le travail technique et accru la sécurité des données à la sortie du laboratoire.

Cependant, il est nécessaire, pour travailler avec ces nouveaux équipements, d'avoir à sa disposition un personnel qualifié et bien entraîné d'un côté et, de l'autre, des fournisseurs et des services de maintenance compétents et rapides.

Des méthodes convenant à un large éventail d'échantillons de feuilles ont été établies, permettant une seule analyse en utilisant souvent des courbes de calibration dans les intervalles de concentrations attendues, facilitant le calcul.

Les prises d'essai seront les plus faibles possible. L'équipement auxiliaire comprend des balances de précision, des plaques chauffantes, des pipettes automatiques pour prélèvement d'aliquotes, des trébuchets pour la préparation des réactifs, des dispensers pour l'addition d'acides, etc.

### MINERALISATION

La destruction de la matière organique et la mise en solution des éléments minéraux peut être faite soit par voie sèche "calcination", soit par voie humide "digestion". De nombreux laboratoires estiment que la voie humide est longue et préfèrent la voie sèche.

### METHODES INSTRUMENTALES

L'équipement de photométrie de flamme et de spectrophotométrie utilisé pour les analyses de routine est de manipulation sûre et facile. Les lectures digitales ou des enregistrements sont recommandées et l'alimentation du courant électrique doit être stable.

## SPECTROPHOTOMETRIE

Les appareils seront réglés de façon à obtenir une courbe standard le linéaire possible, rendant le calcul et les vérifications plus rapides et plus faciles.

## PHOTOMETRIE DE LA FLAMME

Méthode simple, rapide et sûre pour les déterminations de K et Na. La flamme doit être stable et reproductible à partir d'un gaz propre. Une attention particulière sera portée aux interférences, effets de matrice, ainsi qu'à la fidélité et à la précision.

## CALIBRAGE

Les méthodes spectrophotométriques et photométriques doivent être calibrées à partir de solutions de concentration connue et diluées de façon à avoir des teneurs proches de celles des solutions d'échantillons à analyser. Les solutions-mères seront préparées avec soin et à partir de produits secs et pesés sur des balances de précision.

## MODES OPERATOIRES DU LABORATOIRE

**Dosage de l'azote :** la très ancienne méthode Kjeldahl est toujours utilisée pour la minéralisation et la transformation de l'azote en  $\text{NH}_4$  avec de l'acide sulfurique à l'ébullition pendant un temps donné et en présence d'un catalyseur (mélange de sulfate de sodium ou potassium et sélénium ou, si on se trouve en présence de nitrates, le catalyseur de DUMAZERT-MARCELLET - sélénite de mercure - après addition d'acide salicylique). L'attaque faite au début sur des rampes à gaz ou électriques est menée actuellement dans des blocs chauffés contenant 20 ou 40 échantillons.

Le dosage de  $\text{NH}_4$  peut se faire ensuite par distillation et titrage pour par colorimétrie qui peut être automatisée.

**Dosage de K et Na :** se fait par photométrie de flamme air/butane ou air/propane dans les solutions obtenues après minéralisation.

**Dosage de Ca et Mg :** actuellement, l'utilisation de la spectrométrie d'absorption atomique a facilité des

déterminations après les premières méthodes colorimétrique pour Mg et complexométrique pour la somme Ca + Mg.

**Dosage des oligo-éléments :** Cu, Fe, Mn, Zn, Al. Les méthodes colorimétriques utilisées au début pour le dosage de Cu, Mn et Fe étaient assez fiables et faciles à utiliser, mais il n'en était pas de même pour Zn et Al. Le travail a été grandement facilité par l'emploi de l'absorption atomique et les résultats améliorés. La diversité des éléments dosables a été accrue. Une flamme acétylène/protoxyde d'azote permet, avec les appareils les plus récents, de doser facilement Al.

**Le dosage des éléments-traces** (Pb, Cd, As, ...) est maintenant rendu possible avec la spectrométrie d'absorption atomique sans flamme.

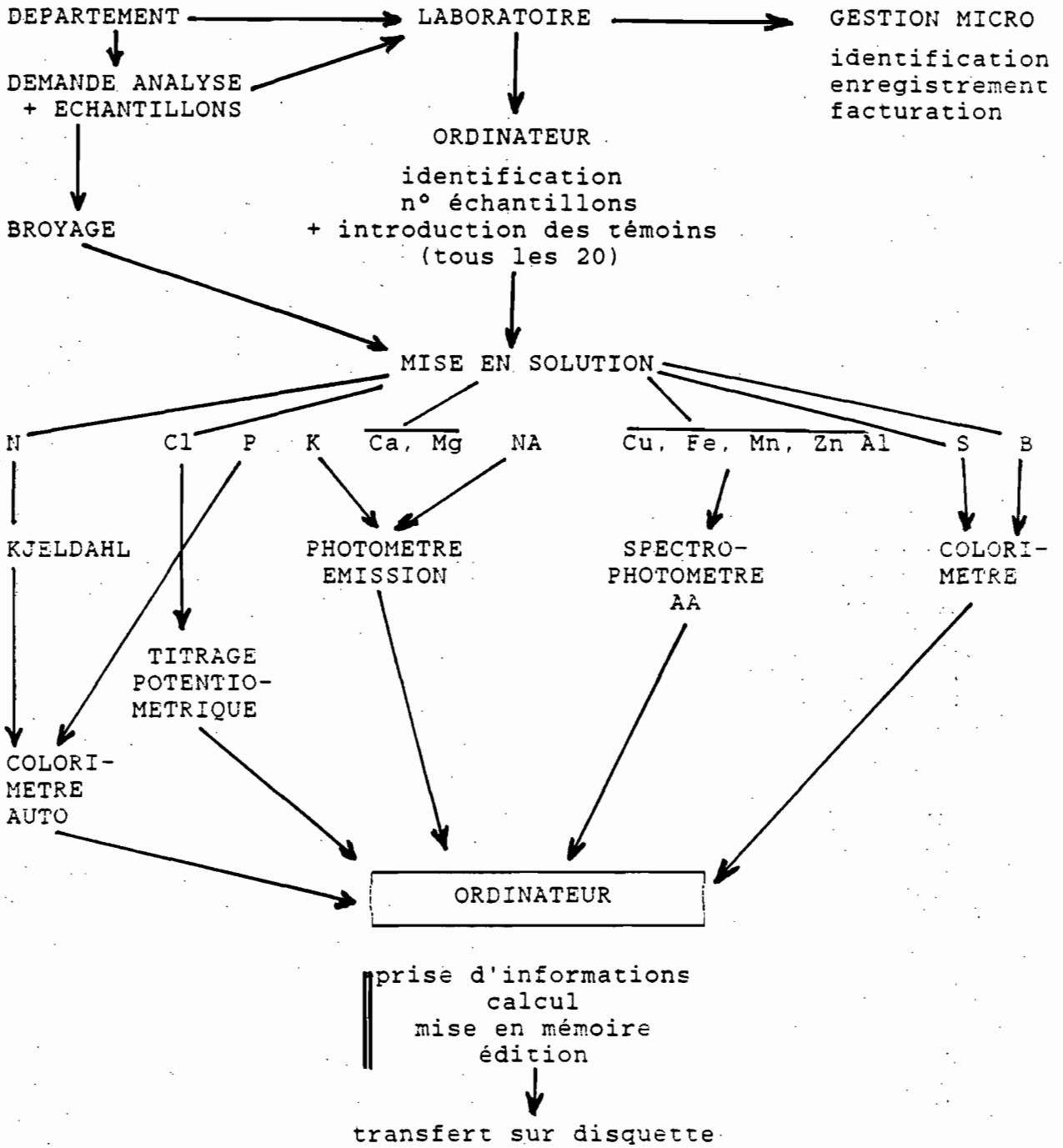
#### **CONTROLE DE LA QUALITE DU LABORATOIRE**

Pour obtenir du travail de qualité et des résultats précis et sûrs, il est essentiel de mettre en place un programme de contrôle, surveillant :

- . les méthodes analytiques et leur application,
- . l'équipement de dosage,
- . la verrerie et l'équipement auxiliaire,
- . les solutions standards et les réactifs,

et aussi la façon de travailler du personnel.

Pour cela, on introduit régulièrement dans les séries d'échantillons des échantillons de référence de même nature que ceux qui sont analysés et il est, de plus, recommandé de faire partie de chaînes d'analyses inter-laboratoires.



27 000 échantillons  
+ témoins (5 %)

En moyenne :

7 déterminations

700 demandes

10 techniciens à plein temps tout l'année



## La chromatographie ionique

### Théorie et mise en œuvre

Francis Sondag  
Laboratoire des Formations  
Superficielles - ORSTOM Bondy

### Principes généraux de la chromatographie

Le terme chromatographie désigne une technique de séparation dans laquelle les divers composants d'un échantillon circulent au travers d'une colonne avec des vitesses différentes. Dans toute séparation chromatographique, il y a une phase stationnaire, qui correspond au remplissage de la colonne, et une phase mobile, qui est celle qui circule à travers la colonne.

On peut classer les différentes méthodes de chromatographie:

- selon la nature physique des deux phases: la phase stationnaire peut être liquide ou solide alors que la phase mobile est soit liquide soit gazeuse. On peut donc avoir quatre types de chromatographie: liquide-liquide, liquide-solide, gas-liquide, gas-solide. De manière générale on dénomme les deux premières *chromatographie liquide* et les deux autres *chromatographie gazeuse*, c'est-à-dire en ne tenant compte que de la phase mobile.

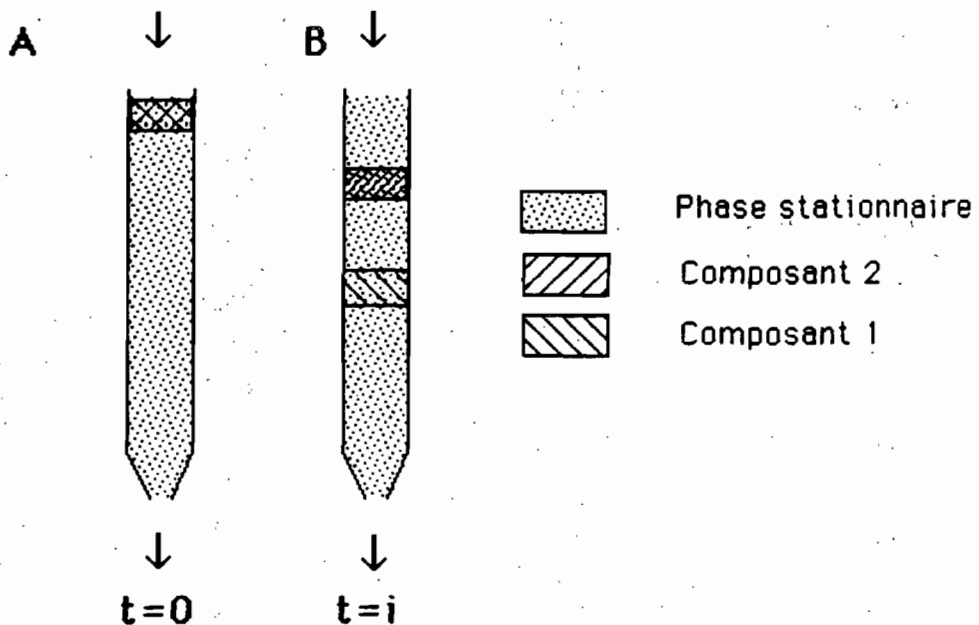
- selon le mécanisme de fractionnement des composants de l'échantillon: par adsorption de la phase mobile sur la phase stationnaire, par partition de la phase mobile sur le support stationnaire ou par échange ionique des composants de la phase mobile avec les sites d'échange du substrat.

Il faut souligner que la chromatographie est en fait une méthode de séparation. Celle-ci doit ensuite être suivie par la mesure d'un paramètre afin de pouvoir réaliser une détermination qualitative ou quantitative. Généralement, on mesurera les variations d'un paramètre physico-chimique d'un système solvant-soluté tel que sa conductivité électrique ou thermique, sa couleur, ses caractéristiques spectrales ou même sa radioactivité.

Le schéma général de fonctionnement est donc le suivant ( fig. 1):

On introduit l'échantillon à une extrémité d'une colonne contenant la phase stationnaire et on fixe ce moment comme étant  $t=0$ . Les composants à analyser sont immédiatement fixés, par adsorption, partition ou échange ionique, sur la première portion de la phase stationnaire. A partir de cet instant, le liquide ou le gaz utilisé comme phase mobile est mis en circulation. Il est à noter que ce liquide ou gaz peut être le même solvant que celui de l'échantillon, mais il peut aussi être différent. Avec le temps, les composants de l'échantillon ont tendance à se séparer en bandes distinctes du fait de leur vitesse de migration différente dans le solvant. En chromatographie ionique, les vitesses de migration sont fonction principalement de la taille des ions et de leur charge électrique et dépendent aussi naturellement de la nature et de la force ionique de la phase mobile.

**Fig. 1: Représentation schématique de la rétention (A) et de l'élution (B) d'un mélange à deux composants**





### Un peu de terminologie ...

**Elution:** processus par lequel les composants d'un échantillon se déplacent à travers la colonne suite au flux permanent de la phase mobile.

**Eluant:** le liquide ou le gaz constituant la phase mobile.

**Eluat:** ce qui se retrouve en sortie de colonne, c-à-d l'éluant plus le composant qu'il contient à un instant déterminé.

**Temps de rétention d'un composant:** temps requis pour que ce composant arrive à l'extrémité de la colonne. Il est mesuré depuis le moment de l'injection jusqu'au sommet du pic qui lui correspond.

**Volume de rétention d'un composant:** volume de la phase mobile qui doit s'écouler pour que ce composant soit élué. A débit constant, il est égal au temps de rétention multiplié par le débit.

Les valeurs mesurées des temps et volume de rétention dépendent naturellement des composants mais aussi de paramètres opératoires (longueur et diamètres de la colonnes notamment) et des conditions opératoires (force ionique et débit de l'éluant, température). C'est pourquoi on utilise plutôt les notions de temps et volume de rétention relatifs.

Par ailleurs, il y a évidemment intérêt à obtenir une séparation aussi nette que possible entre les différents composants. Cela peut se faire en jouant sur ces mêmes paramètres. Il n'est toutefois pas toujours possible d'y arriver, d'autant plus que généralement les pics ont tendance à s'élargir avec le temps. Cela est dû notamment à des variations dans la compaction de la colonne, ce qui a une incidence sur le débit, et à la diffusion du soluté dans le solvant sous l'influence du gradient de concentration.

### Le chromatographe ionique

L'appareil comporte 4 éléments:

- une pompe analytique qui assure un débit très régulier et réglable avec précision (entre 0 et 9.9 ml/min. pour le DIONEX);
- le module de chromatographie qui comporte en ensemble de vannes assurant le passage correct des solutions à travers la colonne;

- un détecteur, constitué dans notre cas d'une cellule conductimétrique mesurant la conductivité électrique de l'éluat, mais qui peut être remplacé selon le type d'analyse à effectuer par un module fluorimétrique ou un colorimètre;

- une station d'acquisition et traitement des données assurant l'enregistrement et le traitement qualitatif et quantitatif des spectres.

La colonne contient une résine échangeuse d'ions, anionique ou cationique selon les analyses que l'on veut réaliser. Cette résine est le résultat de la polymérisation d'un mélange de styrène et divinylbenzène qui est sulfonaté (groupement  $\text{SO}_3\text{H}^+$  où  $\text{H}^+$  est échangeable). Elle est donc toujours échangeuse cationique au départ. Pour la rendre échangeuse anionique, on y greffe des amines quaternaires (groupement  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$  avec  $\text{OH}^-$  échangeable). Lorsque l'on introduit la solution à analyser, les anions sont aussitôt fixés par la résine. Si l'on fait ensuite passer un éluant, il y a compétition entre les anions de celui-ci et ceux de l'échantillon, ce qui amène leur désorption et leur entraînement dans la colonne avec des vitesses différentes. La composition de l'éluant varie selon la colonne. Pour le type de colonne monté actuellement sur l'appareil DIONEX du LFS (colonne anionique AS4A), on utilise un mélange  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1.80 mM -  $\text{NaHCO}_3$  1.70 mM. A la sortie de la colonne, la conductivité est mesurée en permanence. Un système chimique et électronique (micro-membrane) annule la conductivité due à l'éluant, de manière à ne mesurer que les variations de conductivité liées au passage des différents anions. Celles-ci sont enregistrées par la station d'acquisition qui se charge des calculs en fin de mesure. Pour cela, il faut au préalable y mémoriser les temps de rétention des ions que l'on souhaite analyser ainsi que divers autres paramètres tels que l'atténuation que l'on donne au signal, la surface minimale pour qu'un pic soit retenu comme significatif, la pente nécessaire pour qu'un pic soit détecté.

### Domaine d'application

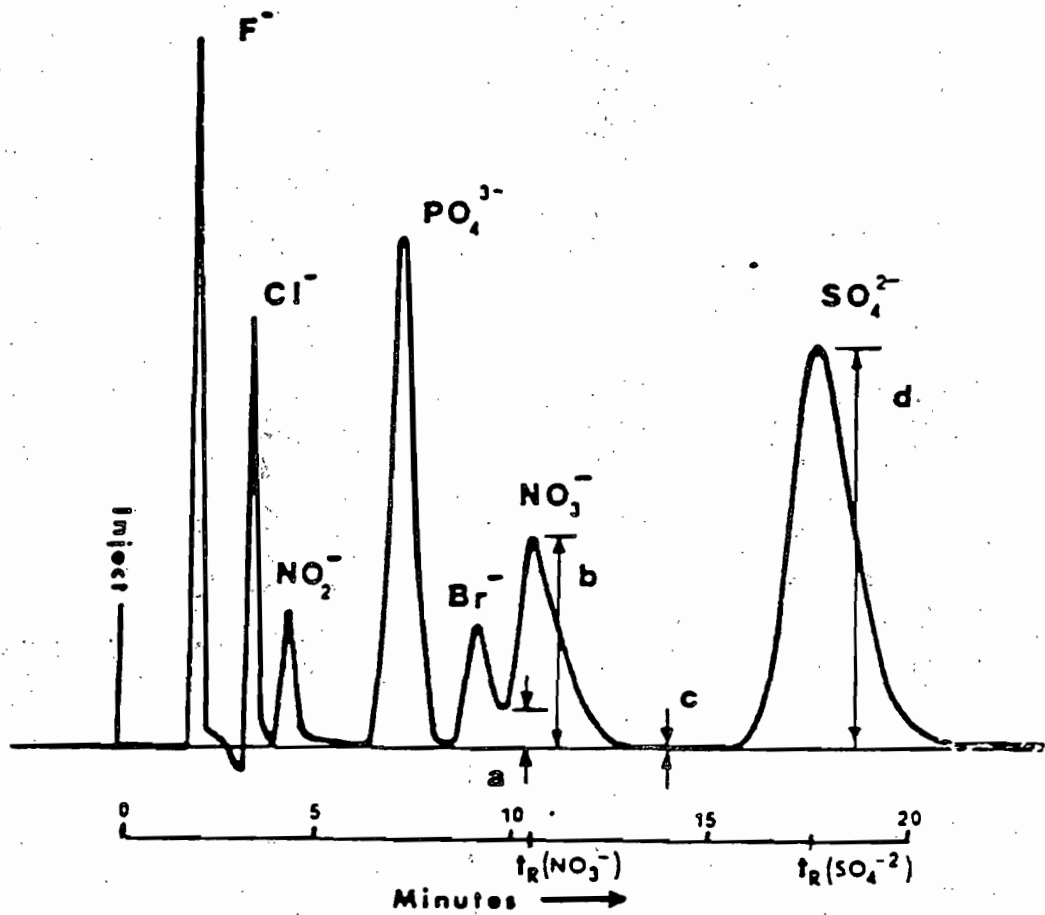
Le domaine d'application de la chromatographie ionique est très vaste et concerne particulièrement les analyses touchant à l'environnement au sens large: de nombreuses substances organiques telles les acides phénoliques, les carbamates, les aromatiques polynucléaires, les herbicides sont dosables en utilisant un réacteur chimique post-colonne et un détecteur UV-visible ou fluorimétrique. Dans le domaine minéral, pratiquement

tous les cations alcalins, alcalino-terreux ou métalliques sont dosables, mais la technique n'est pas souvent concurrentielle vis-à-vis des méthodes classiques d'absorption ou d'émission atomique, particulièrement au point de vue rapidité et prix de revient. Pour ce qui est des anions par contre, cette technique est très performante puisqu'elle permet d'obtenir rapidement ( $\pm 10$  minutes) et simultanément  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  et  $SO_4^{2-}$  avec une limite de détection de l'ordre d'1 ppm ou mieux. Elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude des milieux riches en sels minéraux (sols ou eaux) de part sa sensibilité et sa spécificité mais aussi grâce à ses possibilités multi-élémentaires. Il est à noter que  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$  sont également dosables, mais moyennant l'utilisation d'un autre éluant.

### Précautions et limites

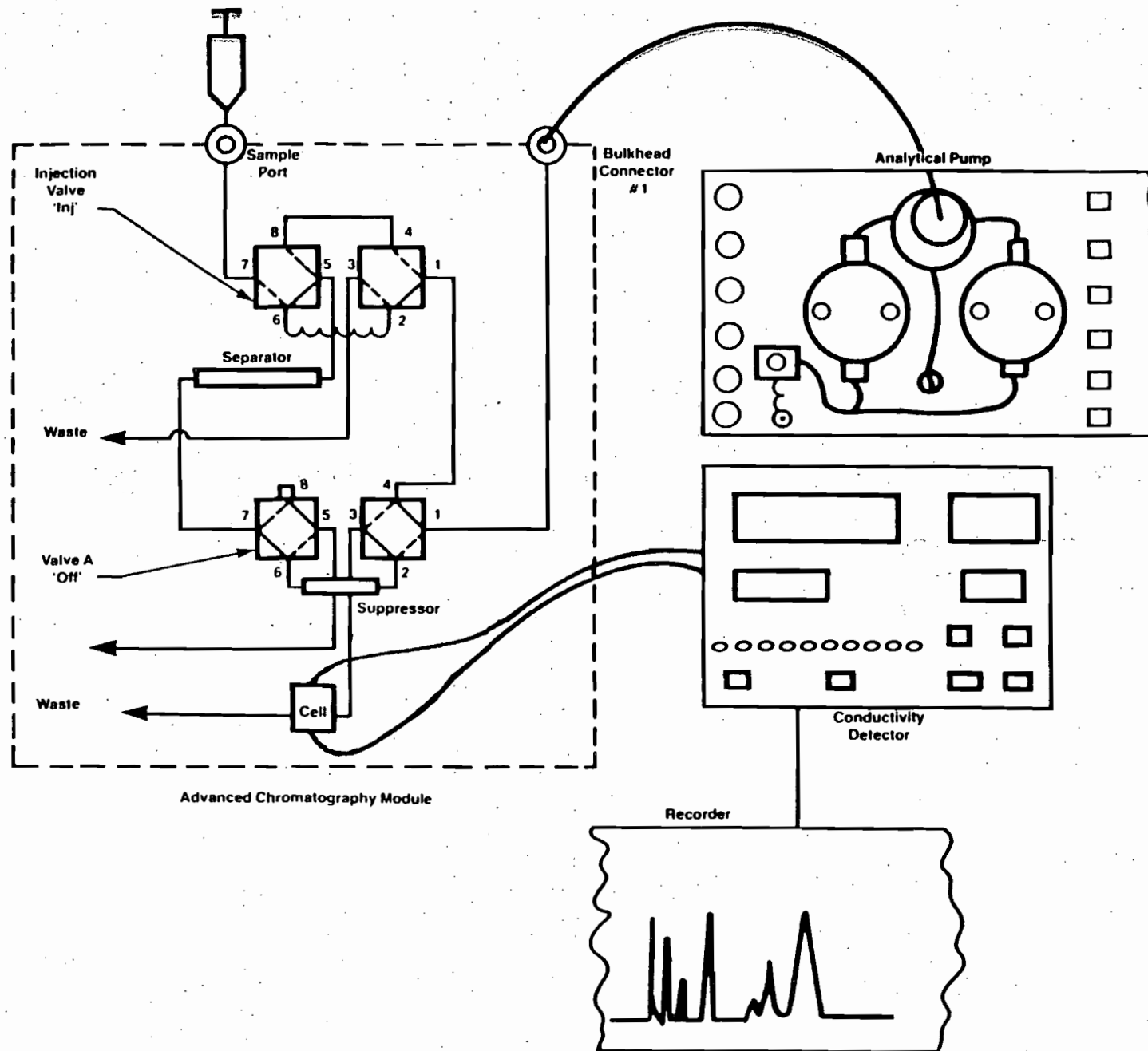
- Dégazage des réactifs
- Purge de l'air dans le circuit
- Eliminer les molécules organiques (filtre  $0.2\mu m$  + cartouche C18)
- Eliminer les anions trop concentrés dont les pics peuvent masquer les pics suivants (ex.  $Cl^-$  sur  $NO_2^-$ ) en utilisant des résines de garde
  - Amener les solutions dans le domaine d'étalonnage de l'appareil
  - Adapter l'éluant en vue d'une séparation plus efficace de certains ions
  - Contrôler la pression dans le circuit afin d'éviter le tassement des résines

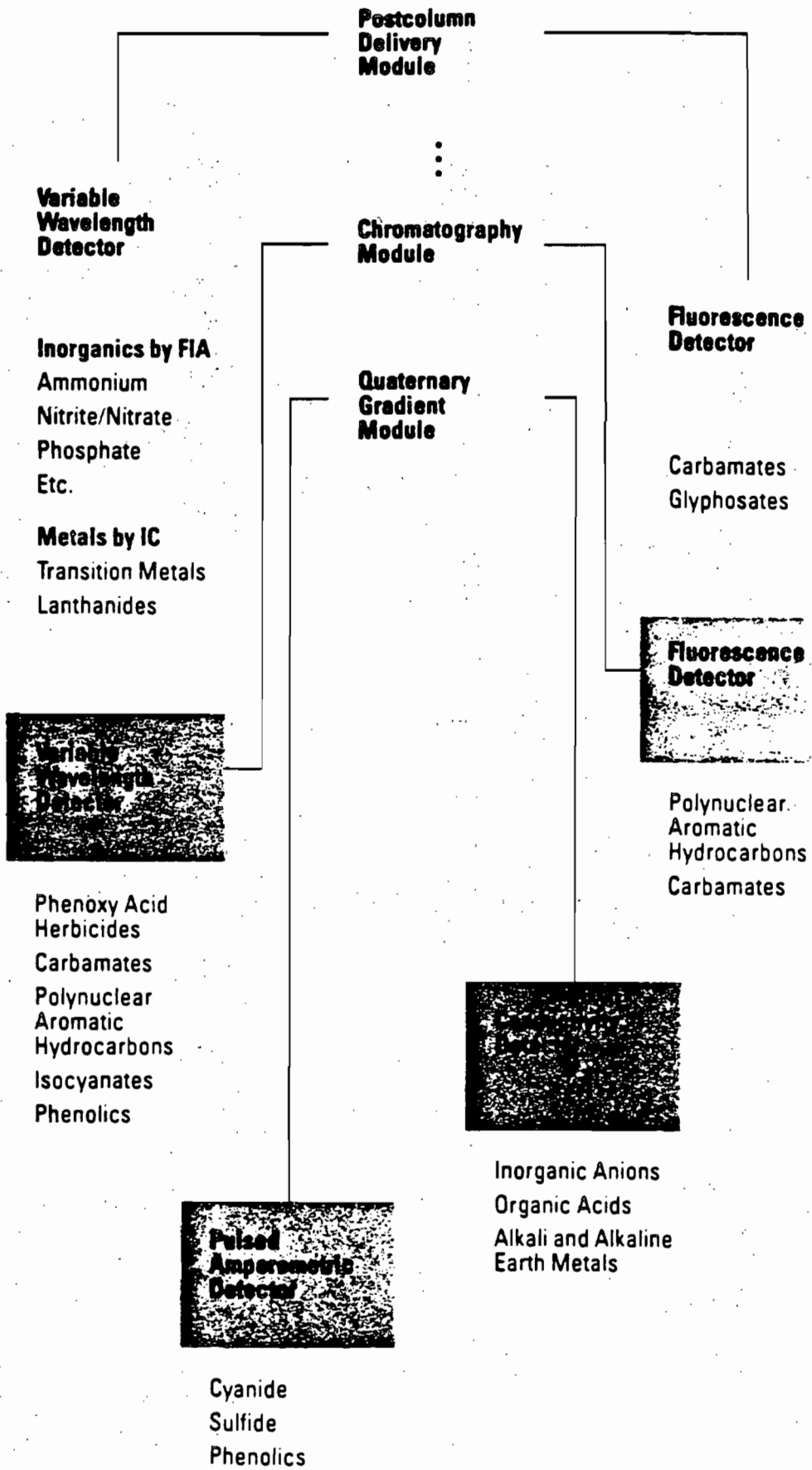
## CALCUL DE LA RESOLUTION DES PICS ET DES TEMPS DE RETENTION



$\text{NO}_3^-$  : % résolution =  $(100) (1 - a/b)$   
 temps de rétention ( $t_R$ )  $\simeq 10,5$  minutes.

$\text{SO}_4^{--}$  : % résolution =  $(100) (1 - c/b)$   
 temps de rétention ( $t_R$ )  $\simeq 17,5$  minutes.





## Analyse d'eaux peu minéralisées

(matières dissoutes et matières en suspension)

dans le cadre du programme PIRAT-GBF

C. RIANDEY, J. YAZI, M.L. RICHARD

ORSTOM, Bondy

### 1. INTRODUCTION

Il s'agit en fait d'eaux de grands fleuves tropicaux. Ce thème a été choisi, à titre d'exemple, pour répondre d'une part, aux questions des Organisateurs des Journées Laboratoires: "Qu'analyse-t-on à l'ORSTOM, comment, pourquoi?", d'autre part, en raison de nouvelles demandes, l'Unité SPECTROCHIMIE a révisé et modernisé les méthodes d'analyses d'eaux. Enfin elle est associée au programme PIRAT, opération Grands Bassins Fluviaux.

Les grandes lignes de la thématique de cette opération sont indiquées Tableau 1. Divers Laboratoires français y participent: Laboratoires spécialistes de la Sédimentologie, de la Géochimie isotopique, des Matières organiques, des Diatomées etc... Elle comporte deux grandes parties:

- étude des matières dissoutes,
- étude des matières en suspension,

et deux volets:

- matières minérales (dont l'Unité est chargée avec le Laboratoire homologue de Géochimie de la surface de l'Institut de Géologie de Strasbourg (1),
- matières organiques.

Les prélèvements sont mensuels, hebdomadaires ou journaliers.

### 2. EXEMPLES DE COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ETUDIÉES

Trois exemples représentatifs des compositions chimiques trouvées sont donnés à titre indicatif pour trois grands fleuves:

-Congo à Brazzaville (Tableau 2)

Ce sont des eaux de faibles pH, de conductivité inférieure à 100  $\mu$ S et très faiblement minéralisées. On ne trouve que des traces de nitrates. Etant donné le pH, il n'y a que des bicarbonates et, point important, leur concentration égale presque la somme des anions.

-Oubangui à Bangui (Tableau 3)

Il s'agit ici, comme ci-dessus, de prélèvements mensuels (jour et mois indiqués pour 1988-89), analysés en double, l'un sur l'eau brute (B), l'autre ayant été traité par un conservateur, le chlorure mercurique (Hg). Les mêmes constatations peuvent être faites: ce sont des eaux bicarbonatées calco-magnésiennes. Les bicarbonates, en teneur absolue faible, sont cependant les ions dominants.

Il faut relever que les balances ioniques sont peu satisfaisantes (elles sont assez loin des plus ou moins 4% habituellement requis et obtenus). Les Experts affirment que cela normal, ce type d'eaux ne serait pas à l'équilibre, les échanges gazeux pouvant

s'effectuer dans un sens ou dans l'autre. A ce déséquilibre, il y a d'ailleurs d'autres raisons qui seront évoquées plus loin.

-Amazonie (Tableau 4)

Il s'agit ici de deux affluents: le Rio Négro et le Rio Solimoès. Comparées à celles des autres fleuves tropicaux, ces eaux, comme les précédentes, sont assez diluées et le Rio Négro plus que toutes.

### 3. MATIERES DISSOUTES

#### 3.1. METHODES ANALYTIQUES

##### *Alcalinité (en l'occurrence bicarbonates)*

Au moyen d'un titrimètre ordinaire METROHM, le point équivalent est atteint très tôt avec un trop faible volume d'acide, même dilué. La courbe de titrage est plate. La sensibilité et la précision sont insuffisantes. Il a été fait appel à un titrimètre METTLER plus perfectionné, permettant l'addition de centièmes de millilitres d'acide à vitesse lente.

Cette petite adaptation à un cas particulier, d'une détermination qui n'a rien de transcendant, conduit à une amélioration des balances ioniques. Néanmoins ce dosage doit être exécuté le plus rapidement possible, c'est à dire dès le prélèvement. Il ne s'agit plus là d'un problème analytique, mais de délais avant analyse. La solution serait de prendre déjà le titre alcalimétrique in situ au moyen d'un kit de terrain.

##### *Autres anions (chlorures, nitrates, sulfates)*

Ils étaient déterminés classiquement par colorimétrie automatique (TECHNICON). Si cette méthode convient aux chlorures, il n'en est pas de même pour les nitrates et les sulfates, systématiquement surdosés.

Les nitrates, outre le fait qu'ils doivent être aussi rapidement dosés car ils évoluent vite (Cf alcalinité), nécessitent l'utilisation d'une colonne de réduction dont le bon conditionnement est délicat.

Les sulfates sont interférés par la matière organique.

Ces méthodes sont donc remplacées par la chromatographie ionique qui, de plus, autorise leur dosage simultané, si toutefois sensibilité et teneurs sont compatibles (ce n'est pas le cas des nitrates qui doivent être repris à plus grande sensibilité). Bien que la chromatographie ionique constitue sans doute la partie la moins banale de ces analyses, il n'est pas question ici d'entrer dans le détail de la technique. Indiquons simplement que la mise au point a été effectuée avec un enregistreur potentiométrique afin de contrôler les temps de rétention (procédure recommandée). L'intégrateur a ensuite été programmé en conséquence.

Un exemple de chromatogramme est présenté Fig. 5. Il s'agit d'un échantillon choisi relativement riche.

##### *Cations*

K et Na sont classiquement déterminés par Spectrométrie d'Emission de flamme (sans tampon d'ionisation pour ces eaux).



Mg et Ca sont dosés par Spectrométrie d'Absorption atomique avec addition de lanthane (0.5 %), respectivement en flamme Air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

### 3.2. VARIATIONS SAISONNIERES DE LA COMPOSITION

Le bilan des flux de matières exportées ne sera pas abordé ici (voir (2)). Par contre, quelques autres exemples d'exploitation des résultats analytiques vont être présentés. Ce sont les relations entre paramètres hydrologiques (ici les débits) et la composition chimique qui ont été retenues pour illustrer cette partie.

S'agissant du Congo, le diagramme de la Fig. 6 retrace la variation annuelle des débits mensuels. On retiendra que les basses eaux se situent au mois d'août et les hautes eaux en décembre.

L'histogramme de la Fig. 7 illustre les variations mensuelles (prélèvements à mi-mois) de quelques ions au cours de l'année 1987. On observe un maximum de concentration pour Mg et Cl au moment des basses eaux et il en est de même pour les autres ions non représentés ici. Inversement, il y a dilution par la crue. Seuls les sulfates paraissent faire exception en évoluant parallèlement au débit.

Les matières dissoutes varient donc en raison inverse des débits selon un modèle de dilution (3) (4) (5).

Le Congo semble constituer un système stable de ce point de vue puisque le même phénomène s'observe en 1988 (Fig. 8). De plus, les sulfates, déterminés cette fois par Chromatographie ionique, suivent les autres ions. Il est probable que cette différence soit imputable à la méthode colorimétrique employée auparavant, dont la fiabilité est discutable, comme signalé précédemment.

L'Oubangui n'a pas été choisi en exemple, la relation inverse entre débit et concentration étant presque un cas d'école.

## 4. MATIERES EN SUSPENSION

### 4.1. ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS

Les matières en suspension sont normalement recueillies sur filtre millipore (acétate et nitrate de cellulose). A partir de ce support, aucune méthodologie apparemment n'existe. Il n'est pas possible de procéder à une attaque fluorhydrique, la silice devant être dosée (sinon en bombe à froid, mais ensuite HF gêne), ni de pratiquer une fusion pour des raisons du même ordre.

Une méthode par calcination a donc été mise au point. Toutefois, la combustion de ces filtres est brutale et il y a risque de pertes malgré les précautions. Le résidu est ensuite fondu classiquement avec un métaborate. La solution consisterait à solubiliser plutôt des culots de centrifugation préparés in situ.

Les bases sont déterminées comme précédemment, et silice, fer, alumine, par Spectrométrie d'Emission de plasma.

### 4.2. VARIATIONS SAISONNIERES DE LA COMPOSITION

Prenons l'exemple de l'Oubangui en 1988 dont la période d'étiage se situe en mars et la période de crue vers octobre.

De l'examen du Tableau 9, on déduit facilement que la concentration en éléments majeurs dans la matière particulaire est minimale aux basses eaux et maximale aux hautes eaux.

Contrairement aux matières dissoutes, les matières en suspension varient dans le même sens que le débit (6).

## 5. CONCLUSION

D'importants résultats ont déjà été acquis depuis le début de ce programme auquel nous sommes associés. Il a été possible dans ce travail de tirer des conclusions au niveau des cycles géochimiques des éléments. Ajoutons qu'il n'existe pas toujours de relation précise entre teneurs et débits (on n'a pas fait état ici des coefficients de corrélation). Il convient maintenant d'en rechercher la raison.

## Références

- (1) G. KREMPP, Techniques de prélèvement des eaux naturelles et des gaz associés. Méthodes d'analyse des eaux et des roches, Notes techniques de l'Institut de Géologie, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Nov. 1988.
- (2) J.C. OLIVRI et al, Transport de matière sur les grands fleuves des régions intertropicales: les premiers résultats des mesures de flux particulaires sur les bassins du fleuve Congo, Sediment Budgets, IAHS Publ. N° 174, 1988.
- (3) S.C. GOMA et J.C. PROBST, Les substances dissoutes des eaux du Congo et de l'Oubangui en 1987 (Extrait mémoire DEA) PIRAT-GBF, Note d'information N° 3, p 88, INSU-ORSTOM, Sept. 1989.
- (4) J.C. OLIVRI, C. RIANDEY, Rapides commentaires sur la variation de quelques paramètres entre Bangui et Brazzaville, Note d'information N° 2, p 26, INSU-ORSTOM, Nov 1988.
- (5) N. MOUKOLO, Bilans et variations des exportations de matière dissoute sur le Congo à Brazzaville en 1987 et 1988, PIRAT-GBF, Note d'information N° 3, p 93, INSU-ORSTOM, Sept. 1989.
- (6) F. DUGAS M. DELAUNE, Problèmes rencontrés en sédimentologie sur les échantillons du Congo, PIRAT-GBF, Note d'information N° 3 p 60, INSU-ORSTOM, Sept 1989.

TABLEAU 1

PIRAT - GBF

Responsable : J.C OLIVRY (ORSTOM)

Programme PIRAT : Géodynamique des Milieux Intertropicaux Périatlantiques.

Opération GBF : Grands Bassins fluviaux.

**Etude :**

- Exportation vers l'Océan des matières dissoutes et particulaires,
- Bilan global des flux,
- Part relative des éléments et matières.

**But :** Approche des cycles paléoclimatiques et des bilans érosion - sédimentation dans le passé.

**Unité de recherche :** 2A (Géodynamique de l'Hydrosphère continentale - Régime des écoulements, qualité des eaux, érosion).

**Participation du Laboratoire :** Analyse minérale.

- Matières dissoutes (MD) : anions, cations, SiO<sub>2</sub>, Al, Fe, C et N.
- Matières en suspension (MES) : éléments majeurs.

Tableau 2

CONGO : COMPOSITION CHIMIQUE  
DES MATIERES DISSOUTES

Dosage: pH	CONDUC	HC03-	CL-	NO3-	SO4--	K+
Unité: !	µS	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L
Echant.:						
18A088: 6.54	40.75	.300	.038	L.D.	.032	.045
15SE88: 6.57	37.05	.267	.033	.001	.032	.045
140C88: 6.44	30.97	.200	.026	L.D.	.026	.040
17N088: 6.32	30.26	.167	.040	L.D.	.023	.035
15DE88: 6.11	24.08	.134	.025	L.D.	.016	.033
13JA89: 6.16	23.46	.134	.022	L.D.	.019	.030
10FE89: 6.34	26.55	.167	.028	L.D.	.012	.034
17MR89: 6.43	37.05	.267	.041	L.D.	.024	.046

Suite du tableau

Dosage: NA+	CA++	MG++	SOM-	SOM+	SI02
Unité: MEQ/L	MEQ/L	MEQ/L			MG/L
Echant.:					
18A088: .105	.129	.263	.370	.542	7.35
15SE88: .089	.126	.149	.333	.409	9.15
140C88: .073	.107	.131	.252	.351	9.98
17N088: .081	.108	.124	.230	.348	9.98
15DE88: .064	.092	.121	.175	.310	9.62
13JA89: .063	.088	.113	.175	.294	9.48
10FE89: .081	.085	.103	.207	.303	10.30
17MR89: .116	.103	.147	.332	.412	9.32

Tableau 3

OUBANGUI : COMPOSITION CHIMIQUE  
DES MATIERES DISSOUTES

Dosage : pH Unité :	CONDUC uS	HC03- MEQ/L	CL- MEQ/L	NO3- MEQ/L	SO4-- MEQ/L	K+ MEQ/L
Echant. #						
25.10B!6.33	49.94	.33	.018	.004	.011	.080
2510Hg!6.34	37.76	.17		.002	.009	.043
23.11B!6.21	32.89	.23	.018	.003	.011	.040
2311! 5.51	32.89	.27	.020	L.D.	.007	.034
21.12B!5.87	37.76	.30	.020	.002	.009	.039
2112Hg!6.01	40.20	.23		.002	.009	.040
25.01B!6.05	46.29	.40	.025	.002	.012	.041
2501Hg!6.17	49.94	.30		L.D.	.012	.048
21.02B!6.12	54.31	.46	.034	.004	.015	.048
2102Hg!6.23	56.03	.43		L.D.	.013	.042
12.04B!6.10	69.43	.57	.045	.002	.028	.061
1204Hg!6.19	73.09	.57		.001	.027	.061

Suite du tableau

Dosage : Na+ Unité : MEQ/L	CA++ MEQ/L	Mg++ MEQ/L	SOM- MEQ/L	SOM+ MEQ/L	SI02 MG/L
Echant. #					
25.10B! .196	.140	.108	.363	.524	14.16
2510Hg! .075	.137	.111		.366	17.97
23.11B! .080	.136	.103	.262	.359	13.96
2311! .073	.139	.103	.297	.349	14.02
21.12B! .090	.148	.116	.331	.393	11.94
2112Hg! .089	.149	.117		.395	15.75
25.01B! .101	.169	.149	.439	.480	13.22
2501Hg! .100	.164	.150		.482	14.28
21.02B! .114	.221	.181	.513	.564	12.58
2102Hg! .116	.215	.182		.555	13.20
12.04B! .123	.284	.235	.645	.703	10.67
1204Hg! .121	.285	.232		.699	10.83

Tableau 4

AMAZONE : COMPOSITION CHIMIQUE  
DES MATIERES DISSOUTES

Dosage: !pH Unité: !	COND. µS	HCO3- MEQ/L	CL- MEQ/L	NO3- MEQ/L	SO4-- MEQ/L	K+ MEQ/L
Echant. !						
RIONEG! 5.10	7.17	.033	.026	L.D.	.006	.007
RIOSOL! 6.74	73.04	.430	.104	L.D.	.094	.029

Suite: du tableau

Dosage: !NA Unité: !MEQ/L	CA MEQ/L	MG MEQ/L	SOM. -	SOM. +	SI02 MG/L	AL MG/L
Echant. !						
RIONEG! .019	.019	.014	.065	.059	3.95	.13
RIOSOL! .161	.380	.100	.664	.670	7.30	.04

Suite: du tableau

Dosage: !FE  
Unité: !MG/L

Echant. !!  
RIONEG!! .11  
RIOSOL!! .05

Fig. 5

EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME  
(CHROMATOGRAPHE IONIQUE DIONEX - INTEGRATEUR SHIMADZU)

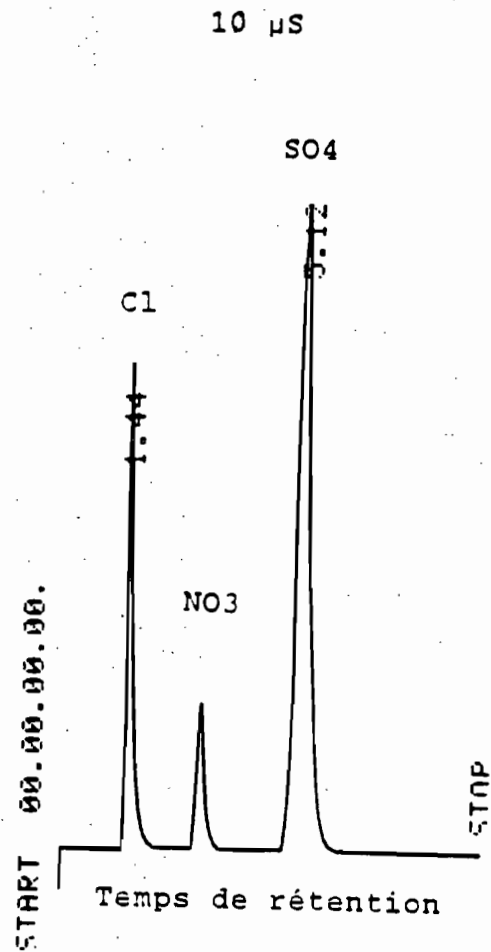


Fig.6

VARIATION DES DEBITS LIQUIDES ET SOLIDES  
(MATIERE DISSOLUE ET MATIERE EN SUSPENSION)  
DU CONGO A BRAZZAVILLE EN 1987

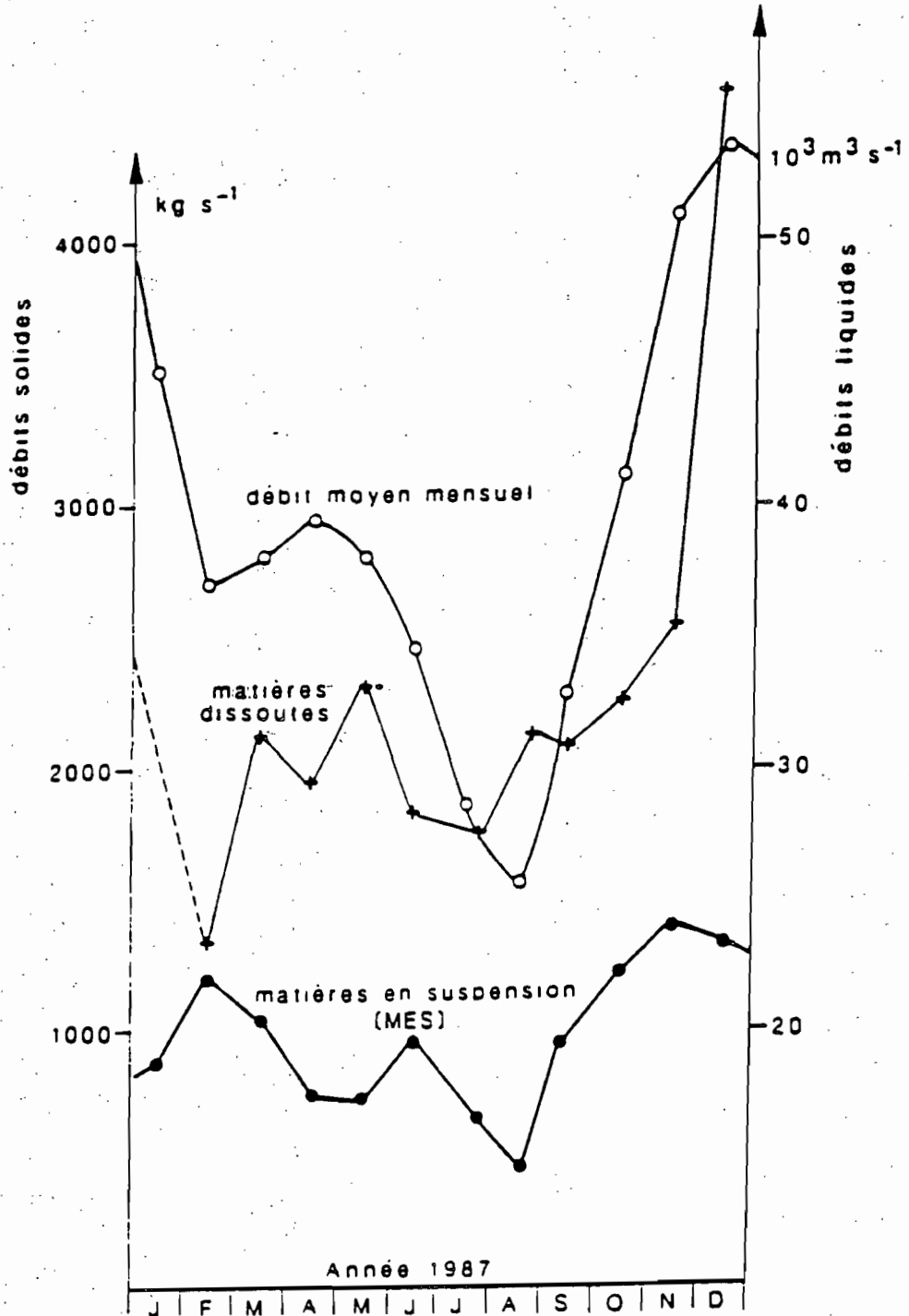




Fig.7

## HISTOGRAMME

Variations de concentration  
des matières minérales dissoutes  
Congo 1967

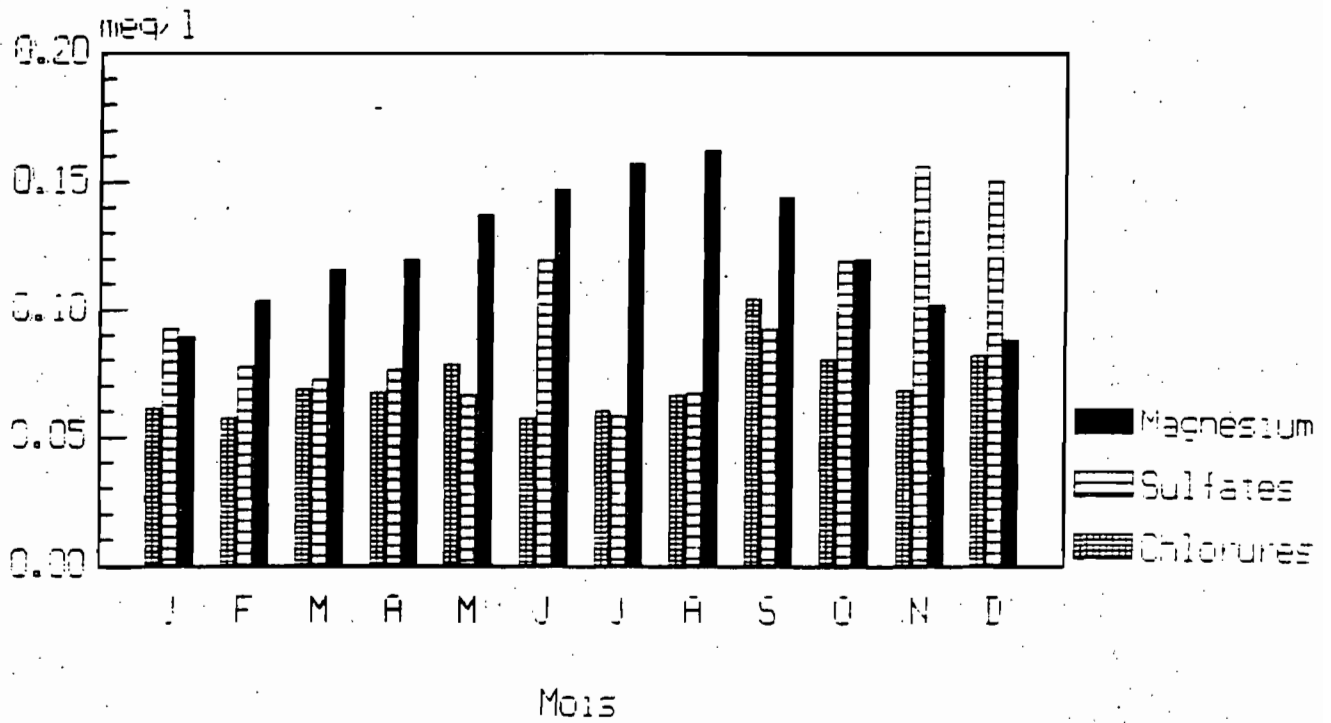


Fig.8

## HISTOGRAMME

Variations de concentration  
des matières minérales dissoutes  
Congo 1966

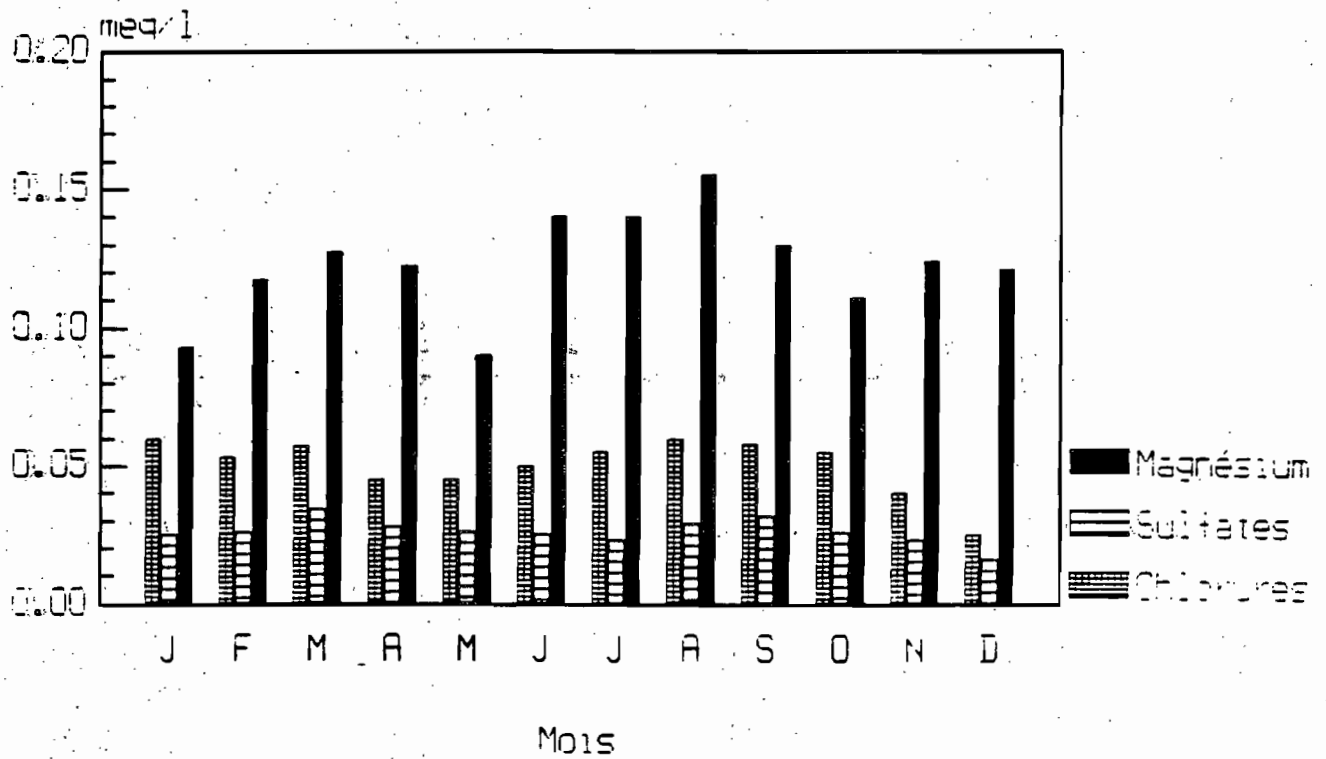


Tableau 9

OUBANGUI : COMPOSITION CHIMIQUE  
DES MATIERES EN SUSPENSION (1988)

Dosage	DEBIT	SI02	AL203	FE203	K2O	NA2O	CAO	MGO
Unité	M3/S	MG/L	MG/L	MG/L	MG/L	MG/L	MG/L	MG/L
Echant. !								
JAN. 88	1300	1.55	.42	.60	.31	.04	.042	.022
FEV. 88	680	.41	.08	.09	.04	L.D.	.017	.006
MAR. 88	450	.41	.08	.08	.07	L.D.	.015	.007
AVR. 88	420	1.90	.20	.29	.29	.05	.026	.016
MAI. 88	1040	2.51	.47	.49	.55	.03	.034	.032
JUN. 88	1770	5.97	1.06	1.07	1.33	.16	.062	.054
JUL. 88	2190	4.70	1.40	1.33	1.22	.06	.078	.064
AOU. 88	4100	5.95	2.01	1.70	1.30	.06	.101	.083
SEP. 88	6770	9.96	3.27	2.78	2.29	.17	.157	.137
OCT. 88	8970	6.78	4.35	2.15	.15	L.D.	.050	.010
NOV. 88	6490	3.35	2.16	1.30	.07	L.D.	.040	.005
DEC. 88	3660	2.21	1.34	.84	.05	L.D.	.030	.003



Une technique pour l'étude du cycle du PHOSPHORE dans l'environnement

## LA SPECTROSCOPIE NMR HAUTE RÉOLUTION DE $^{31}\text{P}$

Etude des formes de PHOSPHORE d'un ANDOSOL soumis à l'écobuage (\*)

M. Gautheyrou, J. Gautheyrou, P. Quantin

ORSTOM, Bondy, France

L'intérêt de cette méthode est sa grande spécificité.

La RMN, en effet, permet l'étude de la structure électronique et l'analyse de la densité de SPIN dans les molécules paramagnétiques à spin non zéro, ce qui est le cas de  $^{31}\text{P}$  (1/2).

La méthode peut être appliquée aux extraits divers de P et, éventuellement, (étude en cours) directement sur le solide, ce qui devrait permettre d'estimer les formes de P dans les fractions "humines" des sols, que l'on ne peut, actuellement, caractériser.

Les andosols présentent des caractéristiques très particulières de rétention, dont la disponibilité constitue, dans ce type de sol, un facteur limitant de fertilité.

Notre but était d'étudier les effets de la dessiccation à l'air et de la calcination à 200 et 400°C, conditions comparables à l'écobuage, sur la rétention ou la disponibilité de P.

La dynamique de P, intégrée dans un turnover biogéochimique, suit une redistribution complexe dans un andosol, fonction de la nature des minéraux paracrystallins et de leurs combinaisons organiques et aussi des cations.

Cette rétrogradation fait appel à divers processus de chimisorption, de formation de sels peu solubles, ou d'occlusion (taranakite, insertion dans les plans structuraux, ou intégration dans les molécules organiques).

L'étude bilantielle entreprise sur un andosol des Comores soumis à l'écobuage a fait apparaître certains problèmes analytiques:

- le P total mesuré après minéralisation par voie humide sur des échantillons saturés en P par la méthode Blakemore ne reflète pas la fixation de P mesurée par voie indirecte sur la solution après saturation du sol, car la détermination par colorimétrie au métavanadate, ou au bleu de molybdène catalysée par le K antimonyle tartrate, sur les extraits de saturation, ne permet d'évaluer que le P ortho, mais non les formes organiques en solution. Cependant, le dosage par spectro d'émission plasma rend bien compte de la somme de P organique + P inorganique; mais le résultat n'a plus la signification diagnostique définie par son auteur. - Les effets de l'écobuage ne sont pas manifestés par le dosage colorimétrique direct classique en raison de la présence de pyro phosphates dont l'hydrolyse est lente dans le milieu naturel. Le recours à la RMN  $^{31}\text{P}$  a permis de mieux déterminer qualitativement et quantitativement les formes effectivement présentes: ortho phosphates, mono et diesters organiques, pyro phosphates, phosphates condensés à chaîne linéaire.

(\*) Etude préliminaire 1988. Extrait sujet proposé au Congrès International de la Science du Sol à KYOTO (Japon) en 1990.

Le sol testé est un andosol désaturé à horizon A mélanique (typic Melanudands). Deux échantillons (0-12 et 12-25cm) de l'horizon humifié, conservés dans leur humidité naturelle, ont été saturés en phosphore par six répétitions de la méthode Blakemore. Parallèlement, nous avons traité le même sol, soumis à la dessiccation à l'air, ou à une calcination à l'étuve à 200 et 400°C. Chaque échantillon correspond à un poids de sol équivalent à 2g de matière sèche à 105°C, afin d'obtenir des surfaces réactionnelles toujours identiques et des rapports solide/liquide constants, en tenant compte de l'eau libre apportée par l'échantillon. Tous les résultats sont exprimés par rapport à l'échantillon séché à 105°C, afin de mieux rendre compte des variations relatives, particulièrement en ce qui concerne les échantillons traités à 400°C, dont le compartiment matière organique est détruit. Dans la solution surnageante, on dose les éléments: P résiduel, Al, Fe, Si et Ti extraits du sol; et parallèlement sur le sol traité les effets de la fixation de P sur la Capacité d'Echange Cationique. Puis les échantillons saturés en P sont soumis à des traitements de désorption de force ionique variable (HCl 0.02, 0.2, 0.5N), ou des réactifs classiques Ayres (pH2), Bray n°2 (pH1.8), Olsen (pH8.5) pour déterminer les seuils de libération de P. Les éléments Al, Fe, Si et Ti ont été dosés sur les extraits, afin de déterminer les formes minérales associées au P dissous. En outre, l'extraction par NaOH 0.5N à froid, avec traitement ultra-sons, a été utilisée pour la détermination des formes de  $^{31}\text{P}$  par RMN.

#### LES RESULTATS -

Six traitements de saturation successifs par la méthode Blakemore ont permis de fixer environ 4% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ortho d'après la mesure par colorimétrie de la consommation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la solution résiduelle. La teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  total sur l'échantillon frais ou séché air, sans traitement de saturation, est de 3.25% et reste de valeur sensiblement égale après saturation. On ne retrouve plus le phosphore fixé. Les teneurs apparentes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  total diminuent fortement pour les échantillons chauffés 4 heures à 200 et 400°C, dans des conditions similaires à l'écobuage.

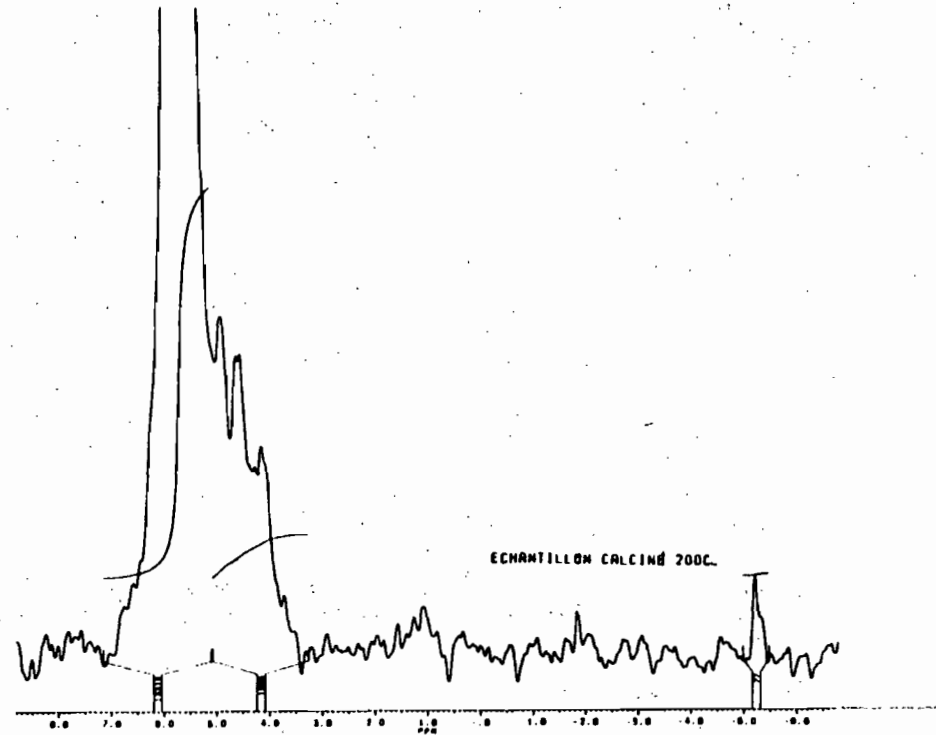
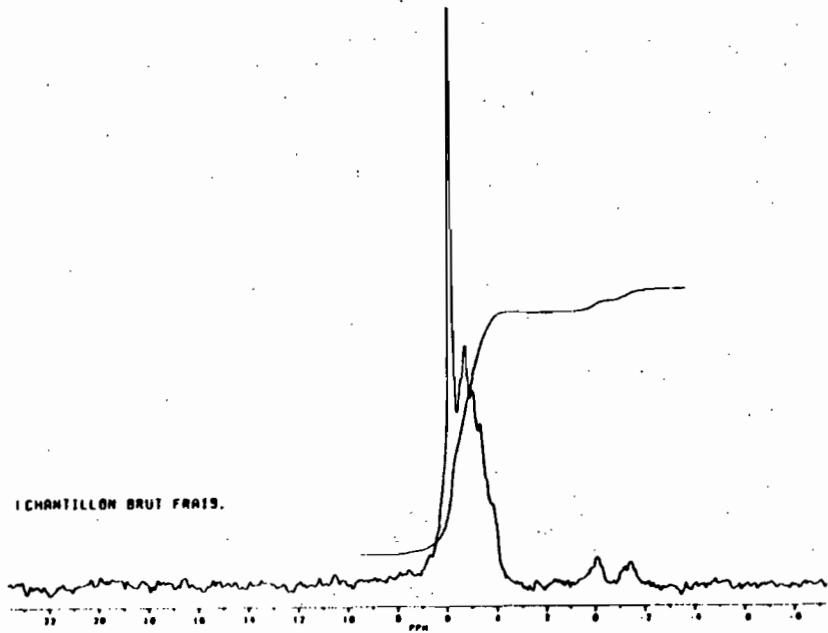
La désorption de P fixé après 6 traitements Blakemore avec les réactifs HCl 0.02, 0.1 et 0.5N fait apparaître sur échantillon frais une rétention non réversible, respectivement de 42, 34 et 28%. Sur les échantillons calcinés, les rétentions sont de 38, 31 et 10% seulement.

Les spectres RMN haute résolution de  $^{31}\text{P}$  permettent de déterminer dans l'échantillon frais la présence de formes de P ortho pour 40% du P total, mono esters de P = 51%, diesters = 3.5% et 4.5% de formes non identifiées. Sur échantillons traités à 200 et 400°C, on observe la destruction progressive des mono et diesters de P et l'apparition de pyrophosphate (21%) à côté de la forme ortho.

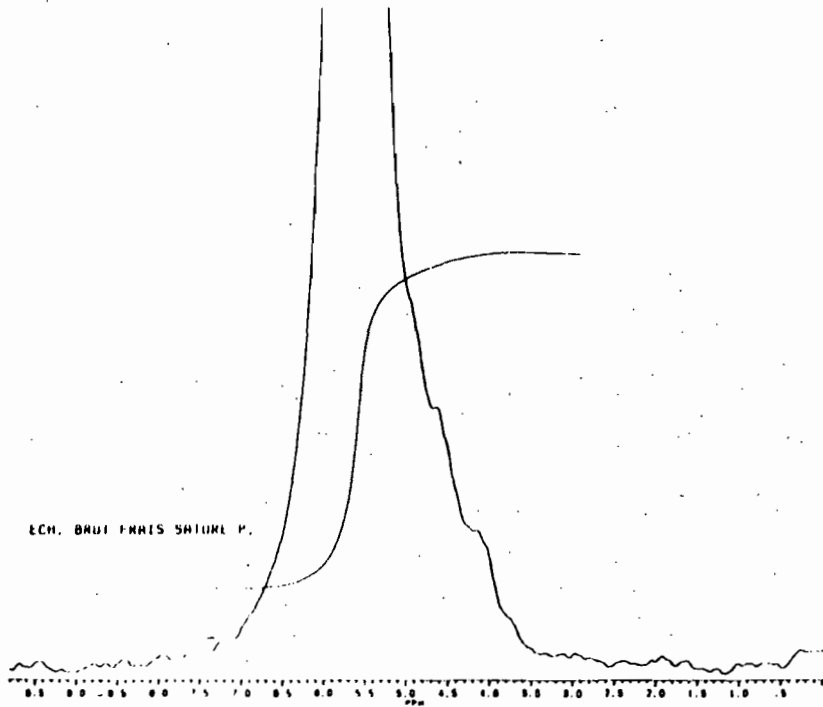
#### CONCLUSION -

L'analyse par RMN de  $^{31}\text{P}$  montre les transformations occasionnées par la calcination à 200 et 400°C: le compartiment P organique est détruit et passe sous forme de P ortho et pyro. La disponibilité de P pour la plante est améliorée, mais la Capacité d'Echange Cationique est profondément modifiée. La RMN  $^{31}\text{P}$  montre aussi un effet surprenant de la saturation en P de l'andosol par la méthode Blakemore: il y a un déplacement quasi total du compartiment P organique initial du sol, sous forme soluble. Dans le milieu naturel, ce phénomène, en raison de la faible mobilité de P, sera moins drastique; mais il faudra contrôler la fertilisation de P dans les andosols grâce à des apports itératifs limités. La désorption de la fraction réversible de P fixé lors des saturations successives Blakemore ne peut se faire qu'avec des forces ioniques équivalentes à HCl 0.1N. Une bonne corrélation existe avec la méthode Ayres-Hawai utilisée pour le contrôle de la fumure de la canne à sucre sur ce type de sol. Un milieu plus concentré (0.5N) libérera des quantités plus importantes (P lié à l'allophane, ...); mais pour la plante, la plus grande partie de P restera occlus dans le sol.

ECHANTILLON BRUT FRAIS.



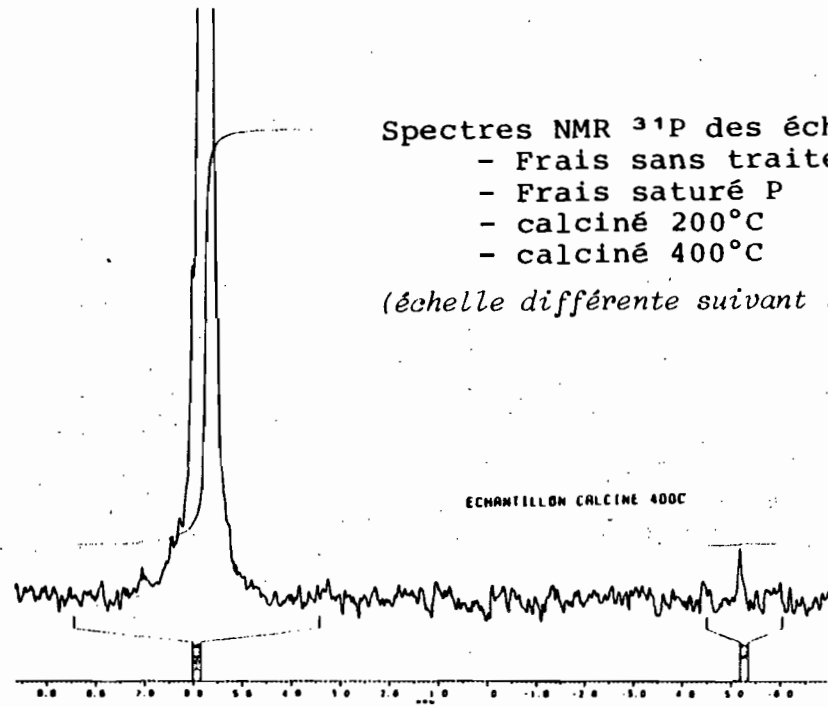
ECH. BRUT FRAIS SATURÉ P.



Spectres NMR  $^{31}\text{P}$  des échantillons de sols

- Frais sans traitement
- Frais saturé P
- calciné 200°C
- calciné 400°C

(échelle différente suivant les échantillons)



/ DOSAGE DU PHOSPHORE ORTHO /  
/ LA RÉACTION CÉRULÉO MOLYBDIQUE /

Jacques GAUTHEYROU, Michèle GAUTHEYROU

La connaissance approfondie des réactions mises en jeu et des interférences est un aspect important de l'assurance-qualité.

La première partie de l'étude de la réaction céruléo-molybdique présentée ici a pour but de contrôler les conditions expérimentales permettant d'atteindre un composé défini de P et de mesurer l'intensité du spectre de cette substance à la longueur d'onde optimale.

La seconde partie, en préparation, permettra de préciser le rôle des cations Sn, Sb, Bi dont l'action synergique a été quelquefois considérée comme un effet catalytique.

## INTRODUCTION -

La réaction au BLEU de MOLYBDENE a été signalée par DENIGES pour le dosage des composés ortho phosphoriques, de l'arsenic et indirectement de l'étain (II).

De nombreux auteurs ont tenté d'expliquer les réactions mises en jeu pour améliorer la sensibilité et la spécificité de la méthode en précisant les conditions:

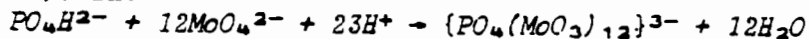
- de pH et de concentration en acide (nature des acides)
  - de potentiel Redox
  - de température
  - de temps de réaction (et stabilité dans le temps)
  - de concentration relative des réactifs (notamment réducteur et réactif molybdique) la dilution ayant tendance à déplacer les équilibres en faveur des formes les moins condensées
  - de longueur d'onde d'adsorption (zone à l'intérieur de laquelle la densité optique reste constante et où les réactions secondaires n'interviennent pas)
- et en limitant l'interaction des éléments interférants.

## LA RÉACTION CÉRULÉO MOLYBDIQUE -

La réaction de base consiste à combiner l'acide molybdique avec le phosphore ortho. Cette condensation ne peut s'effectuer qu'en milieu acide de force ionique élevée.

La présence d'un composé réducteur conduira à la formation de complexes hétéropoly, véritables clusters d'atomes Mo et O<sub>2</sub> associés, à haut poids moléculaire et intensément colorés.

*(Les hétéropolyanions, ou hétéropolyacides, sont des composés issus de la condensation de radicaux de nature différente. En présence d'un ion étranger, les radicaux, tout en s'unissant, se groupent autour de l'atome correspondant à cet ion (atome central)). Ex:*



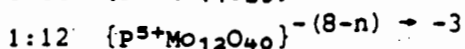
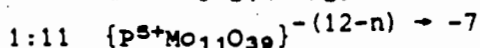
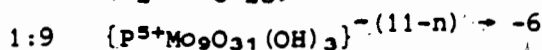
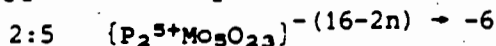
anion

phospho 12 molybdique



Les composés, actuellement connus, peuvent être classés selon le nombre d'atomes centraux de P ortho (valence 5+) et le nombre de Mo périphériques.

Le rapport P:Mo peut varier de 2.5 à 12:



(Pn<sup>+</sup>      n = 5)

L'assemblage au moyen des atomes d'oxygène montre que l'atome central ne peut s'unir à plus de 12 Mo: c'est la série "limite" la plus stable en milieu acide. Elle représente le plus haut rapport P/Mo susceptible d'être formé.

(A noter que ce composé présente une certaine instabilité hydrolytique à température ambiante en milieu aqueux, ou proche de la neutralité. Cette instabilité provient en grande partie du fait que le P pentavalent central se trouve dans un tétraèdre: les composés similaires de Si<sup>4+</sup> sont beaucoup plus stables dans cette structure KEGGIN, en raison de la saturation de valence complète, possible avec le tétraèdre SiO<sub>4</sub>. Cette instabilité hydrolytique peut conduire à des composés {PMo<sub>11</sub>O<sub>39</sub>}<sup>-7</sup>, xH<sub>2</sub>O}).

Le choix du réducteur sera déterminant pour obtenir un composé présentant une absorption dans le visible reproductible et intense.

Il doit présenter un potentiel d'oxydo-réduction plus bas que celui de la substance à réduire et l'écart entre les potentiels des 2 composés en présence doit être suffisant pour permettre la réduction dans des délais raisonnables.

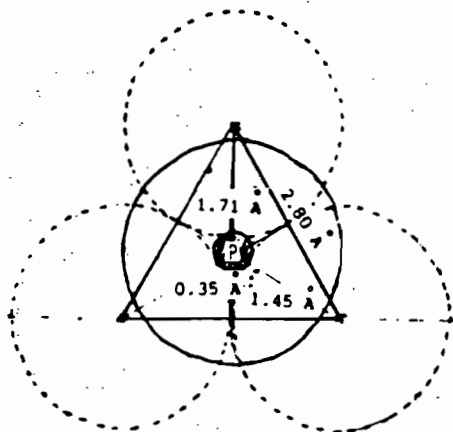
Le potentiel d'oxydo-réduction dépendant du pH, il faudra prendre garde qu'à chaque valeur de pH correspond une valeur différente du potentiel d'oxydo-réduction.

Les modes opératoires ne pourront donc être extrapolés d'un réducteur à un autre et il sera toujours nécessaire de produire la structure symétrique d'octaèdre MoO<sub>6</sub> entourant en toute direction l'atome de P la plus parfaite, afin d'obtenir la plus grande sensibilité et la meilleure sélectivité.

## STRUCTURE DU DODÉCAMOLYBDATE (V) -

La structure de ce composé proposée par KEGGIN en 1933 est caractérisée par des polyèdres (1 tétraèdre central + 12 octaèdres) se joignant soit par les sommets, soit par les arêtes.

- Le phosphore (pentavalent) se trouve au centre d'un tétraèdre XO<sub>4</sub>, où chaque atome d'oxygène est lié symétriquement à 3 octaèdres de MoO<sub>6</sub>.

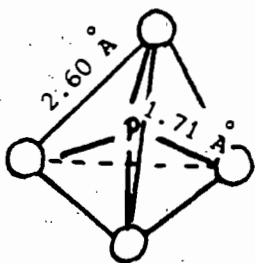


L'ion P<sup>5+</sup>, en raison de son faible rayon ionique (0.35 Å) ne peut adopter qu'une coordination tétraédrique.

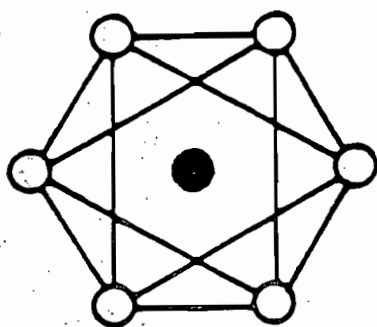
La distance P-O est de 1.71 Å.

Le composé avec cette coordination de 4 oxygènes comprendra 4 groupes de 3 octaèdres, les Mo se trouvant à une distance de 2.29 Å en toute direction.

Chacun des axes de symétrie du tétraèdre sera un axe de symétrie des groupes Mo.

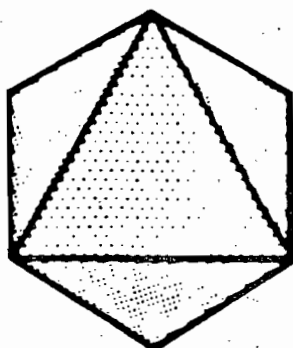


.../...

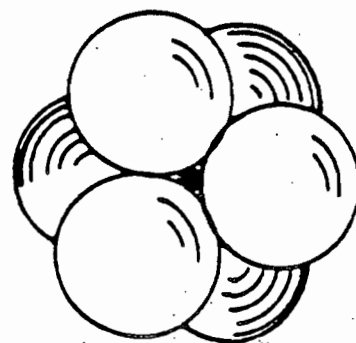


MoO<sub>6</sub>  
 • molybdène  
 O oxygène

représentation plane  
 de l'octaèdre  
 les tailles respectives  
 des Mo et O ne sont pas  
 proportionnelles



représentation volumique  
 simplifiée de l'octaèdre



représentation volumique  
 tenant compte de l'échelle réelle  
 du Mo et des oxygènes

### - Les octaèdres de Mo:

Chaque atome de Mo est placé au centre d'un octaèdre dont les extrémités apicales sont occupées par un atome d'oxygène (MoO<sub>6</sub>).

- Un oxygène est lié, comme il a été indiqué ci-dessus pour le P, au tétraèdre central (O<sub>1</sub>) liaison apicale.

- 2 oxygènes sont communs à 2 octaèdres appartenant au même groupe (O<sub>3</sub>). Chaque octaèdre a une arête commune avec chaque voisin.

- 2 oxygènes sont communs à 2 octaèdres n'appartenant pas au même groupe (liaisons apicales).

- 1 oxygène est isolé sur la couche externe de l'hétéropolyanion (O<sub>4</sub>). Il est fortement polarisé.

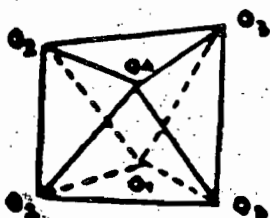
Les 4 groupes de 3 octaèdres de Mo sont disposés symétriquement autour du P central suivant un cubo-octaèdre régulier.

Il est nécessaire de préciser toutefois que dans cette molécule les octaèdres Mo ne sont pas parfaits, en raison des charges internes:

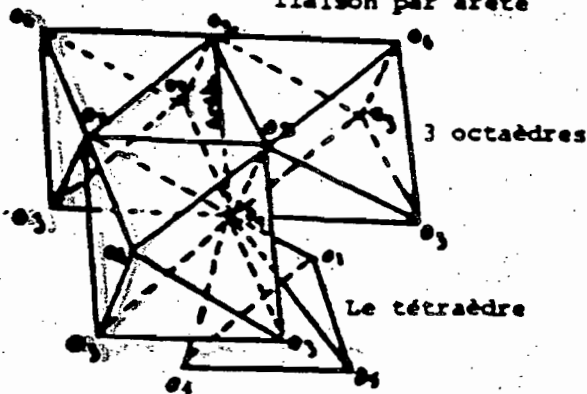
Les distances O-O varient de 2.60 Å à 3.10 Å ce qui entraîne un déplacement du Mo central par rapport aux vertex "oxygène".

Les distances Mo-O seront pour les oxygènes

O <sub>1</sub>	de 2.29 Å
O <sub>2</sub>	de 1.97 Å
O <sub>3</sub>	de 1.93 Å
O <sub>4</sub>	de 1.84 Å



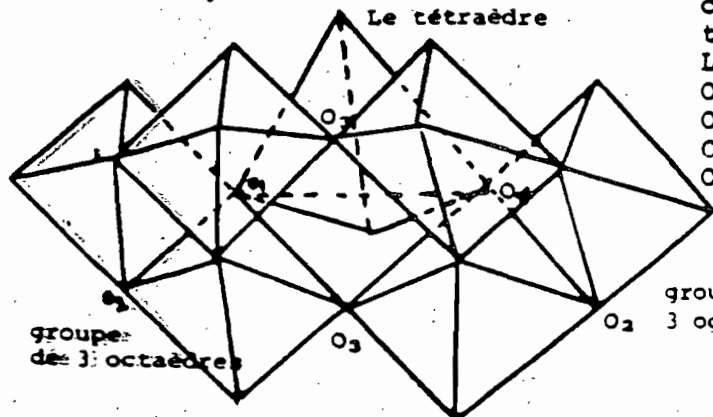
liaison par arête



3 octaèdres

Le tétraèdre

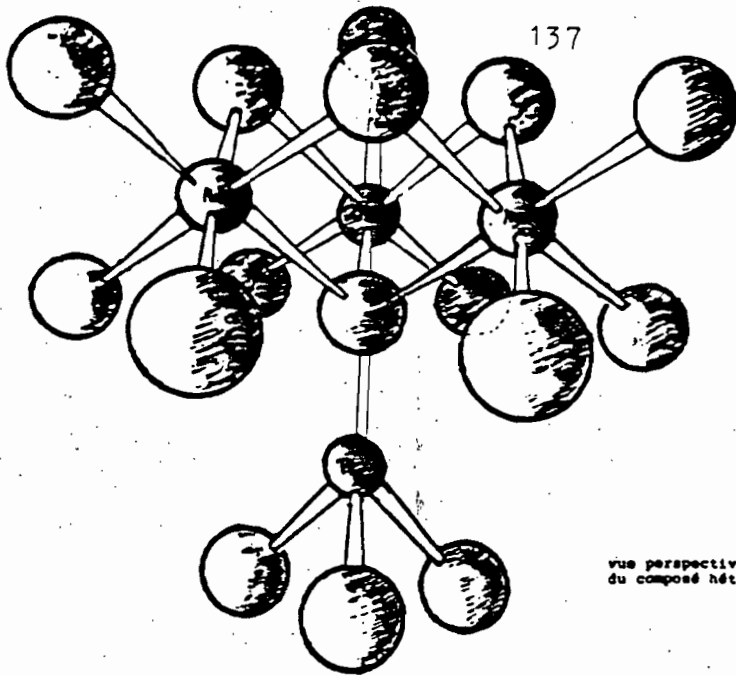
Le tétraèdre



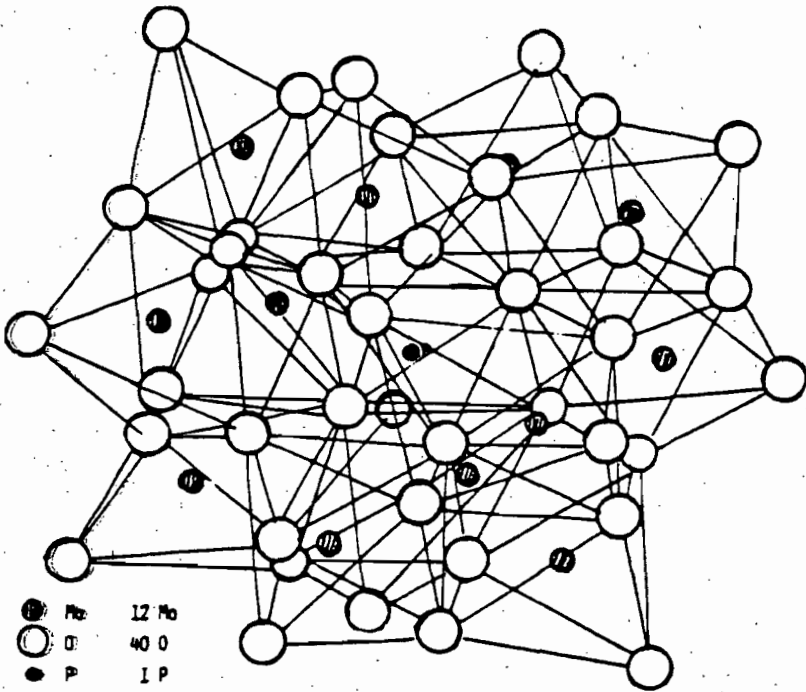
groupe de 3 octaèdres

groupe de 3 octaèdres

.../...

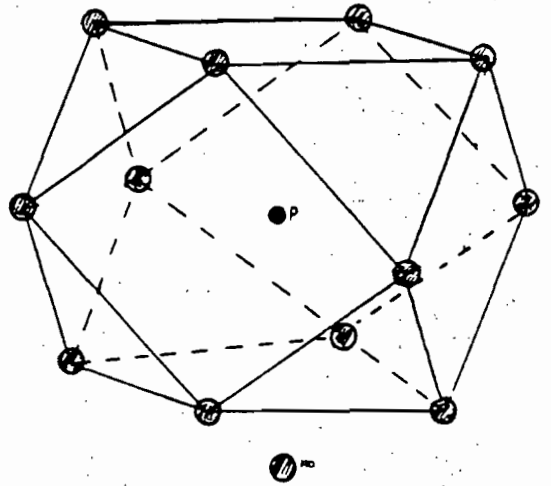


vue perspective d'une des 4 unités  
du composé hétéropoly P-Mo<sub>12</sub>



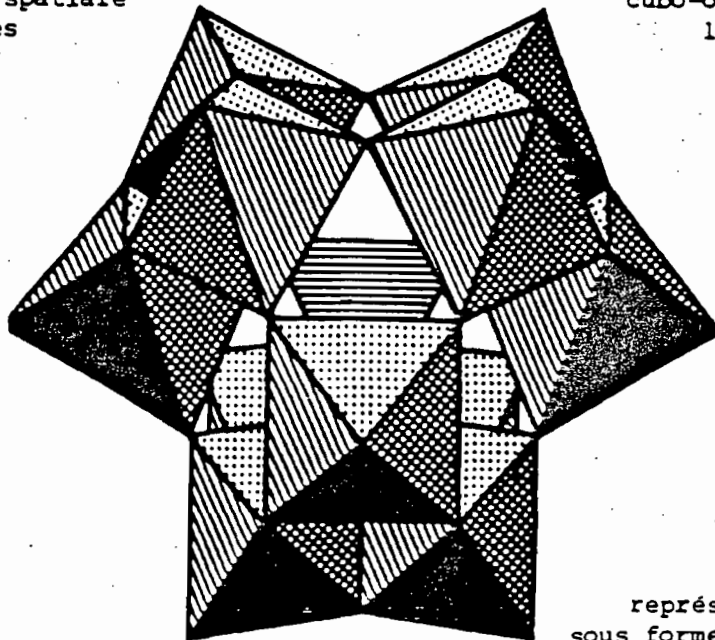
Mo 12 Mo  
 O 40 O  
 P 1 P

représentation spatiale  
des atomes



CUBO OCTAÉDRON : 8 triangles  
 6 faces carrées

cubo-octaédres montrant  
les vertex Mo



représentation  
sous forme de diagramme

Cette distorsion n'entraîne pas de déplacement, ou de déformation du tétraèdre P central, car il est soumis en toutes directions aux mêmes forces. Les 4 groupes Mo agissant en opposition vont allonger légèrement l'arête O<sub>1</sub>O<sub>1</sub>, de 2.60 Å à 2.80 Å et la structure globale est finalement isotrope.

Cette structure peut être représentée sous forme d'un diagramme spatial complexe en ne tenant pas compte des tailles relatives réelles des atomes constitutifs, mais cette représentation est trop dense pour permettre de figurer correctement une molécule de cette importance. Une représentation sous forme de diagramme polyédrique est plus parlante montrant bien les positions respectives des octaèdres et du tétraèdre central.

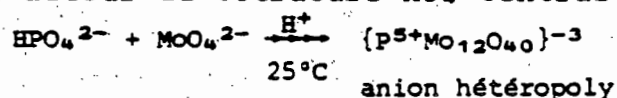
Enfin, si on ne tient compte que de la position des 12 atomes de Mo, on peut inscrire ces atomes aux sommets d'un cubo-octaèdre qui comporte en son centre le P non figuré.

Cette situation de P au centre de cette "coquille" de Mo permet d'expliquer l'influence limitée de P sur les propriétés de l'hétéropoly-anion.

En solution, le 12 molybdo-phosphate conserve cette structure, mais présente 2 formes:

- en milieu moyennement acide (c'est-à-dire moins de 1.5mé d'acide par molécule de molybdate en solution lors de la formation du composé) une forme  $\alpha$ ,

- en milieu plus acide (contenant plus de 2mé par molécule), une forme  $\beta$ . Cette dernière forme présente une absorbance double du composé  $\alpha$  et serait la résultante d'un arrangement parfait des 12 octaèdres MoO<sub>6</sub> autour du tétraèdre XO<sub>4</sub> central:



Les composés P/Mo 1:12 présentent des absorptions IR caractéristiques entre 1000 et 800<sup>cm</sup>-1 pour les liaisons Mo-O et à 1075 et 520<sup>cm</sup>-1 pour les liaisons P-O.

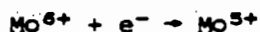
## CONDITIONS DE LA RÉDUCTION DU COMPLEXE P-MO<sub>12</sub> -

### EFFETS de la REDUCTION -

L'oxydo-réduction consiste en un transport d'électrons:

- toute substance capable de capturer des électrons est un oxydant.
- toute substance susceptible de fournir des électrons est un réducteur.

Le molybdène du composé P-MO<sub>12</sub>, qui est à la valence VI, va capturer, en présence d'un réducteur, un électron et passe à la valence V.



(A noter que les produits réduits peuvent à leur tour agir comme réducteurs si leur potentiel d'oxydo-réduction est compatible avec les composés présents).

Le potentiel d'oxydo-réduction dépend du pH.

A chaque valeur du pH correspond une valeur de potentiel d'oxydo-réduction (en général, l'activité d'un réducteur augmente quand on fait passer le pH vers l'alcalinité).

Il sera donc nécessaire de standardiser les modes opératoires pour avoir une quantité d'acide et de réducteur aussi régulière que possible et une température constante, les équilibres étant difficiles à réaliser à 100%. Si l'équilibre n'était pas atteint, on risquerait de trouver des spectres différenciés absorbant à différentes longueurs d'onde montrant la présence de différents composés.

L'intensité de l'adsorption dans le visible est proportionnelle au nombre d'électrons ajoutés.

Le degré de réduction va dépendre du potentiel Redox du réducteur utilisé dans la zone de pH autorisée pour la formation spécifique du composé P-Mo<sub>12</sub>.

Dans les composés P-Mo<sub>12</sub> on peut substituer 2Mo<sup>VI</sup> par 2Mo<sup>V</sup> sans provoquer de modifications dans la structure. Ces composés sont caractéristiques et présentent une résonance accrue entre atomes identiques de Mo mais de valence différente.

Une couleur bleu intense se développe et la vitesse de formation du bleu de phosphomolybdène est proportionnelle à la concentration en P. La réduction intervient par addition de H sur les sommets d'octaèdres libres externes. Chaque OH substitué à l'oxygène diminue la valence d'une unité et la structure primitive reste inaltérée.

De nombreux réducteurs minéraux ou organiques ont été utilisés de manière plus ou moins empirique, particulièrement pour les produits organiques dont les potentiels d'oxydo-réduction sont mal connus. La plupart de ces substances organiques étaient utilisées en photographie où la réduction est opérée en milieu basique.

Ces divers réducteurs ont été presque tous abandonnés en raison de leur tendance à s'oxyder à l'air en donnant des composés bruns et en raison du domaine efficace d'oxydo-réduction qui ne permettait pas de conduire aux composés P-Mo<sub>12</sub> pour la plupart d'entre eux.

Deux réducteurs organiques ont été intensivement utilisés:

- l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique

- l'acide ascorbique seul, puis en association avec un catalyseur Sb (ou Bi) à partir de 1956.

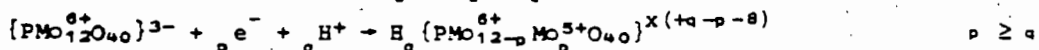
Actuellement, l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique n'est plus utilisé, car il s'oxyde trop facilement à l'air, provoquant des variations de vitesse de réduction aléatoires. Il présente une zone de faible stabilité dans le temps. La concentration en sels a une grande influence, avec pour corollaire une perte de sensibilité.

L'acide ascorbique, utilisé pour la première fois en 1936, permet une réduction en milieu acide, très fiable, stochiométrique (2 électrons), mais extrêmement lente à température ambiante. Selon la concentration, il faudra de 6 à 24 heures pour atteindre l'état d'équilibre.

Par chauffage à 60°C, l'équilibre sera atteint en 30 minutes environ. La réduction n'entraîne pas la décomposition du composé KEGGIN P-Mo<sub>12</sub> et ne touche que les atomes d'oxygène terminaux.

- à 75°C, l'équilibre est encore correct et atteint dans un temps plus court, mais il y a un risque accru d'hydrolyse des composés de P non ortho (P condensé, P organique, ...).

- à 95°C, il y a distorsion du signal, une faible proportion de Mo<sup>VI</sup> libre du réactif molybdique pouvant être réduite:



Un léger excès de réducteur permettra de pallier une éventuelle réoxydation à l'air.

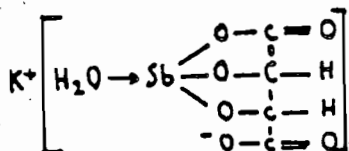
La densité optique du composé bleu P-Mo<sub>12</sub> obtenu est bien proportionnelle au phosphore présent et au degré de réduction souhaité (2Mo<sup>5+</sup> sur 6Mo<sup>6+</sup>).

Pour améliorer la vitesse de réaction, on a pensé à ajouter un sel de bismuth, d'étain ou d'antimoine dont l'action synergique très forte permet de penser à un effet catalytique.

Ces 3 éléments présentent des propriétés d'hydrolyse élevée qui conduisent à l'apparition de louche s'ils sont trop abondants.

En 1956, JEAN a utilisé le bismuth (lactate ou citrate de Bi, ou dibismutho ditartrate de Na) qui semble former des complexes phosphobismutho molybdique et facilite la réduction du P-molybdate par l'acide ascorbique. Cependant, la présence éventuelle de Ti et Zr peut entraîner dans ces conditions la réduction de l'acide molybdique du réactif, provoquant une montée aléatoire du bruit de fond. La quantité de Bi doit être suffisante et doit représenter 15mg de Bi pour 100ml en milieu d'acidité H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.2N.

En 1959, MURPHY et RILLY ont utilisé le potassium antimonyl tartrate, ou émétique d'antimoine (K.SbO.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·1/2H<sub>2</sub>O) (poids moléculaire = 333.94) qui contient 36.46% de Sb dans le produit à 1/2 mole d'eau et 37.47% dans le produit anhydre obtenu par chauffage à 100°C.



Il est très soluble dans l'eau, environ 8.3g/100ml d'eau à froid, plus de 30g dans l'eau bouillante, mais il est insoluble dans l'éthanol. La solution aqueuse est légèrement acide. (C'est un poison à forte dose. Ce produit exerce un fort pouvoir catalytique en milieu acide, même dans des milieux chargés en sel comme l'eau de mer et permet de développer à froid la réaction de réduction de  $P-Mo_2$  avec l'acide ascorbique en ramenant le temps de réduction à 5-20 minutes environ (suivant la concentration en P ortho).

Le complexe bleu intense obtenu est stable 24 heures environ.

L'hypothèse d'un complexe hétéropoly mixte phospho-antimonio-molybdique, bien que non isolé actuellement, est vraisemblable, le rapport Sb/P = 1:1 étant nécessaire pour obtenir le maximum d'intensité. L'antimoine libre de la solution diminue et si les teneurs en P ortho sont trop élevées, il pourra y avoir une insuffisance d'antimoine. La modification du rapport Sb/P entraînera une dérive dans la structure du complexe  $P-Mo_2$  et modifiera le spectre d'adsorption.

L'absorbance du complexe P-Sb-Mo est maximale à 880-890nm, à la limite du visible et du proche IR.

Dans certaines conditions, on observera un dépôt dans les circuits et les cuves des spectromètres automatiques qui entraîne une dérive de la ligne de base. Cette précipitation se produit si la concentration en K antimonyl tartrate est trop élevée (supérieure à 40µg/ml en milieu  $H_2SO_4$  à froid. En milieu HCl, les risques de précipitation sont moindres mais la sensibilité est fortement diminuée.

La solubilité étant améliorée par le chauffage, certains auteurs ont utilisé cette possibilité pour éviter le précipité. Ce chauffage peut provoquer l'hydrolyse indésirable de P non ortho, qui serait alors progressivement mis en forme ortho et dosé aléatoirement avec le P ortho originel.

Le trouble peut aussi être diminué par l'addition modérée d'éthanol, dans la proportion maximale de 1/20. Au-dessus de cette quantité, il y a diminution de l'absorbance. Dans ce système, le K antimonyl tartrate en excès est insoluble, mais on limite le phénomène d'hydrolyse des sel d'antimoine, ce qui a pu faire croire à un effet de solvatation du précipité par l'éthanol.

La diminution de la quantité de K Sb tartrate diminue les possibilités de précipitation, mais entraîne un temps de développement plus long, et le risque de modification de la structure du complexe comme on a pu le voir ci-dessus.

L'erreur "sels" n'est pas une fonction linéaire de la salinité. D'où la nécessité de réaliser les standards dans une matrice similaire à celle des échantillons: NaCl pour les eaux de mer, réactifs d'extraction identiques pour les sols.

Le potentiel d'oxydo-réduction du P hétéro molybdate est suffisant pour limiter la réoxydation rapide dans les conditions opératoires, en raison de la présence de  $Mo^V$  libre, éventuellement produit à partir de l'excès de réactif et non absorbant dans la zone de pH utilisé. Il se comporte comme un protecteur.

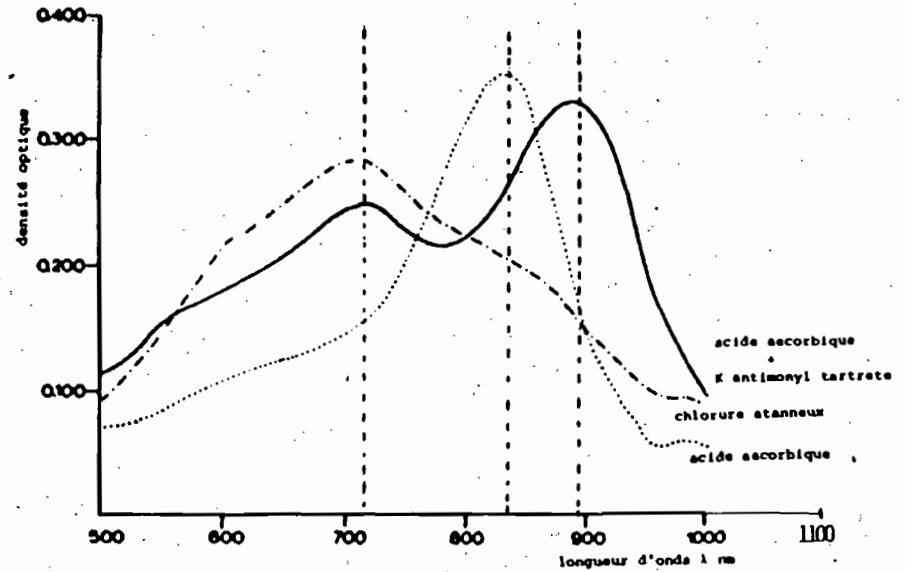
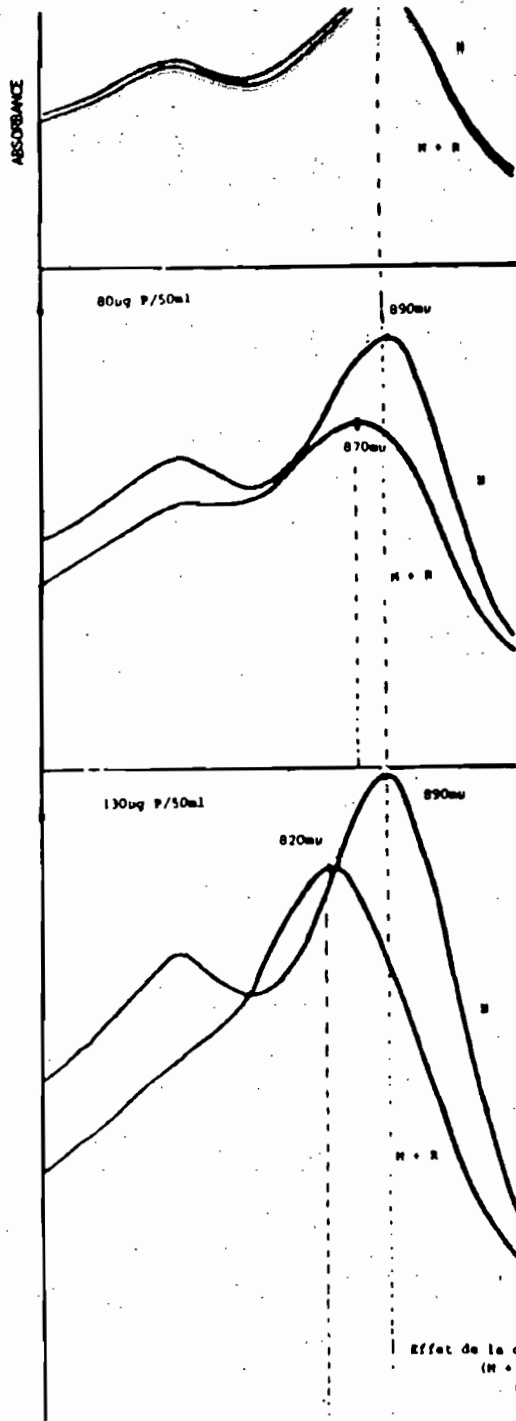
Parmi les réducteurs minéraux, seul le chlorure stanneux a été utilisé de manière intensive avant le développement des techniques acide ascorbique + catalyseur qui, à partir de 1975, peuvent être considérées comme des méthodes standards de la Soil Science Plant Analysis, l'AOAC (Association of Official Agricultural Chemist), la Soil Science Society of America - American Society of Agronomy, l'ISRIC (International Soil Reference and Information Centre), ...

Le  $SnCl_2$  permet une réduction rapide des composés  $P-Mo_{12}$  en milieu acide suivant les couples stanneux-stannique et  $Mo^{VI}-Mo^V$ :

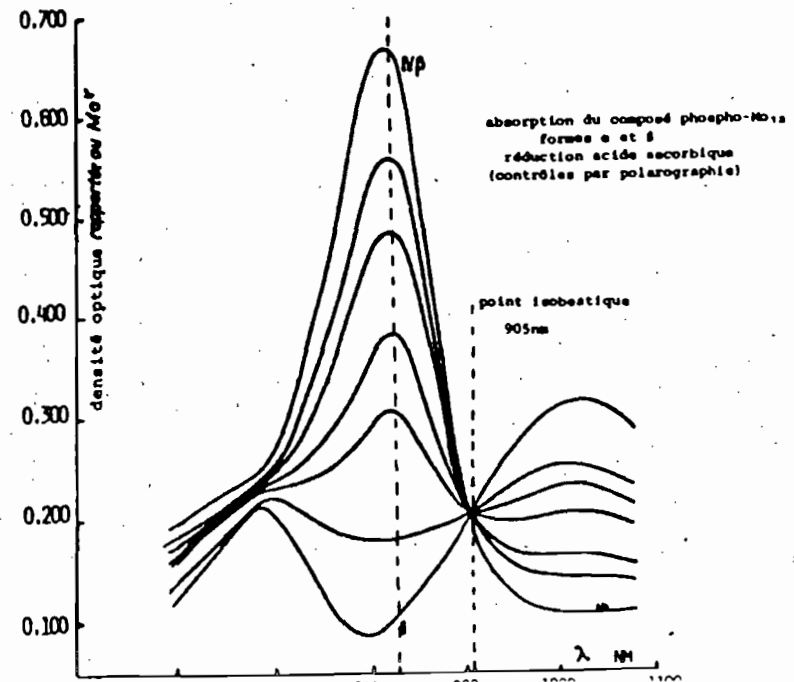


Le potentiel d'oxydo-réduction est de -0.15 volt dans HCl 0.5M  
de -0.13 volt dans HCl 2M

La réduction est légèrement retardée en milieu  $SO_4^{2-}$ . Cette réduction a fait l'objet d'un certain nombre de critiques:



comparaison des absorptions des composés complexes P-Mo (1.0ug P à l'état de  $PO_4^{3-}$  dans 50ml) avec réduction par: - le chlorure stanneux (méthode FOGG-WILKINSON)  
 - l'acide ascorbique  
 - l'acide ascorbique + Sb (méthode MURPHY & RILEY)





- la coloration obtenue manque de stabilité, le plateau de stabilité dépendant de nombreux facteurs:
  - de l'acidité du milieu,
  - de la température,
  - de la quantité de P présent,
  - de la salinité, ...

(la salinité diminue fortement l'intensité de la couleur obtenue).

- le sel stanneux est instable et s'oxyde rapidement à l'air.
- le composé idéal P-Mo<sub>12</sub> n'est pas toujours atteint, la forme β, la plus active optiquement, pouvant être mélangée avec des composés réduits à 4 électrons au lieu de 2.

A plus de 35°C, le complexe 9 molybdate se développe progressivement, mais peut se reconvertir en 12 molybdo-phosphate en revenant à température ambiante.

- on observe aussi un risque de substitution de Sn<sup>IV</sup> produit par la réduction de SnCl<sub>2</sub> au sein de la molécule complexe P-Mo, provoquant ainsi l'apparition d'une zone d'adsorption différente du composé P/Mo<sub>12</sub>.

- le chlorure stanneux précipite W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bleu, si le milieu est riche en tungstène. Ce précipité n'est pas redissous par un excès de SnCl<sub>2</sub>. En milieu d'acidité ≤ 0.8N, les tungstates peuvent précipiter, mais en présence de phosphate ils peuvent donner un complexe soluble.

EFFETS DE L'ACIDITE -

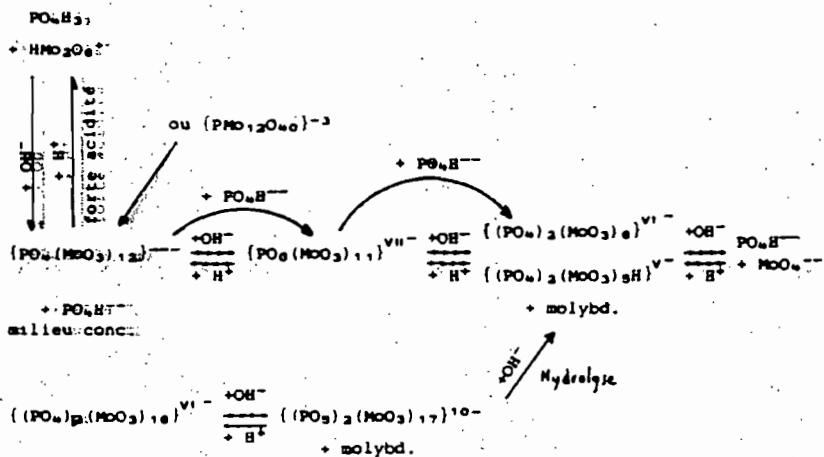
La plupart des dosages sont réalisés dans un milieu acide fort: HClO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl. Il est nécessaire, pour permettre la réduction P-Mo<sub>12</sub>, d'avoir un milieu de pH proche de 0 et une normalité de l'ordre de 0.5 à 1.2N.

- Si le milieu est trop acide, l'intensité de la couleur est diminuée, ou même supprimée, le potentiel d'oxydo-réduction étant insuffisant et le produit détruit.

- Si le milieu est insuffisamment acide, on risque de voir apparaître des composés réduits bleus non phosphoriques.

Les composés hétéropolyacides P-Mo<sub>12</sub> sont des acides forts qui sont décomposés en milieu basique, mais sont stables en milieu acide moyennement concentré.

L'équilibre des solutions molybdate-phosphate, en fonction de la concentration en H<sup>+</sup>, peut être résumé par le schéma suivant:



correspondance:

$(PO_4(MoO_3)_{12})^{3-}$	$= (PMo_{12}O_{40})^{3-}$	formation: pH < 0.8 P.R. = 1826.28 avec 3H <sup>+</sup> P.R. = 2118.28 avec 29H <sup>+</sup>
$((PO_3)_2(MoO_3)_{11})^{7-}$	$= (PMo_{11}O_{39})^{7-}$	formation pH > 1.4
$((PO_3)_2(MoO_3)_9)^{9-}$	$= (P_2Mo_9O_{27})^{9-}$	
$((PO_3)_2(MoO_3)_8)^{10-}$	$= (P_2Mo_8O_{24})^{10-}$	
$((PO_3)_2(MoO_3)_7)^{11-}$	$= (P_2Mo_7O_{21})^{11-}$	

/ Relations entre les divers composés P-Mo /  
/ en fonction de l'acidité (et de la concen- /  
/ tration en P. /

La proportion d'ion 12 est d'autant plus élevée que le pH et la concentration en acide est proche de l'optimum d'acidité.

La proportion d'ion P-Mo<sub>11</sub> croît si l'acidité diminue, particulièrement si le taux de P est élevé (et si le rapport Mo/P diminue).

Au-delà de pH2, le P-Mo<sub>11</sub> fait progressivement place au P-Mo 2.5.



DUVAL a recherché, en utilisant la réduction à l'acide ascorbique, la zone à l'intérieur de laquelle la densité optique reste constante. Dans cette zone déterminée par la teneur en acidité et la concentration en molybdate (et aussi du rapport Mo/P).

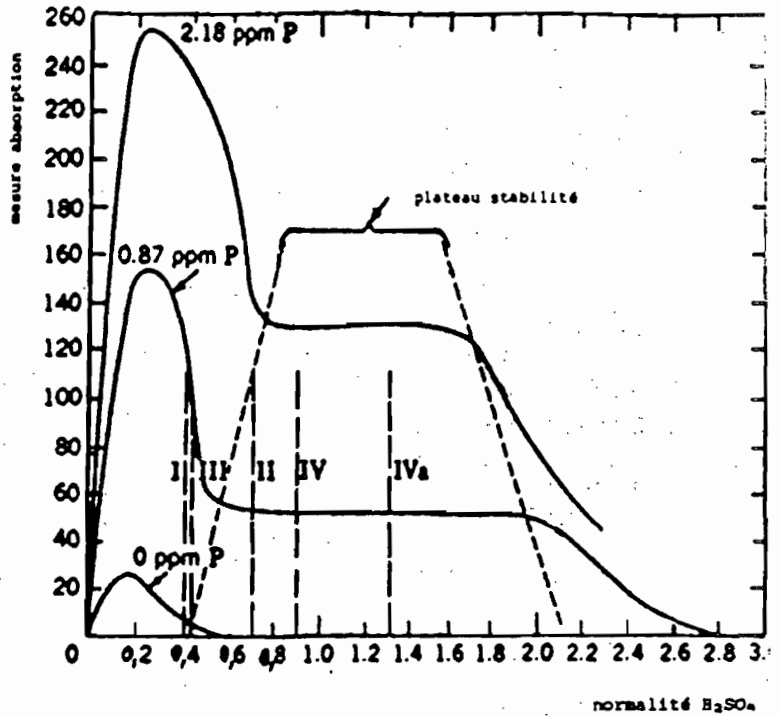
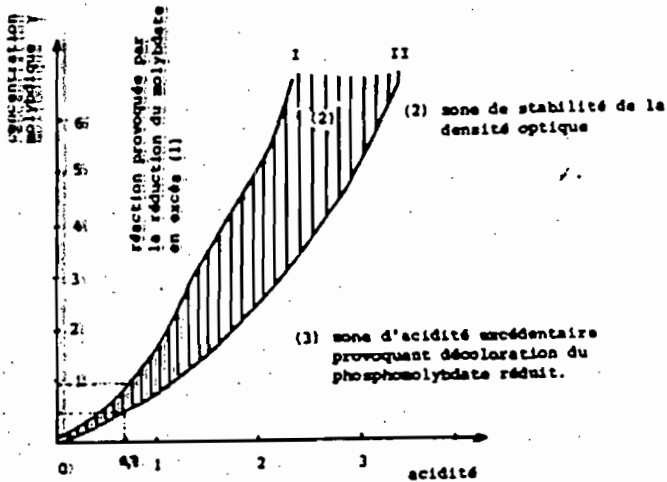
La zone de stabilité est variable suivant la nature de l'acide et celle du réducteur.

Avec HCl, la zone est réduite.

Avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HClO<sub>4</sub>, on obtient une zone du type ci-dessous.

Dans les réducteurs, l'acide ascorbique confère la zone de stabilité la plus large, associé à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Les courbes suivantes montrent les plateaux de stabilité pour 5 méthodes mettant en œuvre différents réducteurs organiques, ou inorganiques, en fonction de la concentration en acide.



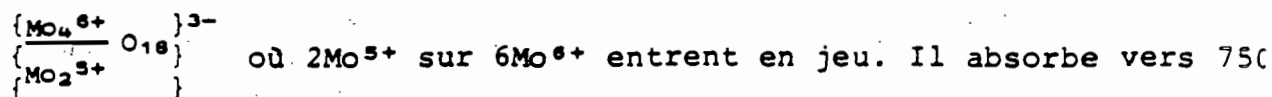
Effet de la concentration en acide sur l'intensité de la coloration de l'hétéropoly bleu P-Mo dans 5 milieux différents. (COTTON Ind. Eng. Chem. A.E., 1945, 17, 736).

/ Méthode I /	/ Méthode II /	/ Méthode III /
milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.4N	milieu HCl 0.7N	milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.44N
réduction SnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>	bisulfite Na
λ = 660nm	660nm	660nm
zone dosage P 0 à 1.0ppm	0 à 2.5ppm	0 à 4ppm
temps développement = 5mn	5mn	30mn
température = 25°C	25°C	100°C
stabilité = 15mn	20mn	24 heures
concentration molybdate = 0.1%	0.3%	0.05%
(la plus grande sensibilité)	(pour échantillons riches en Cl <sup>-</sup> )	(si présence As)

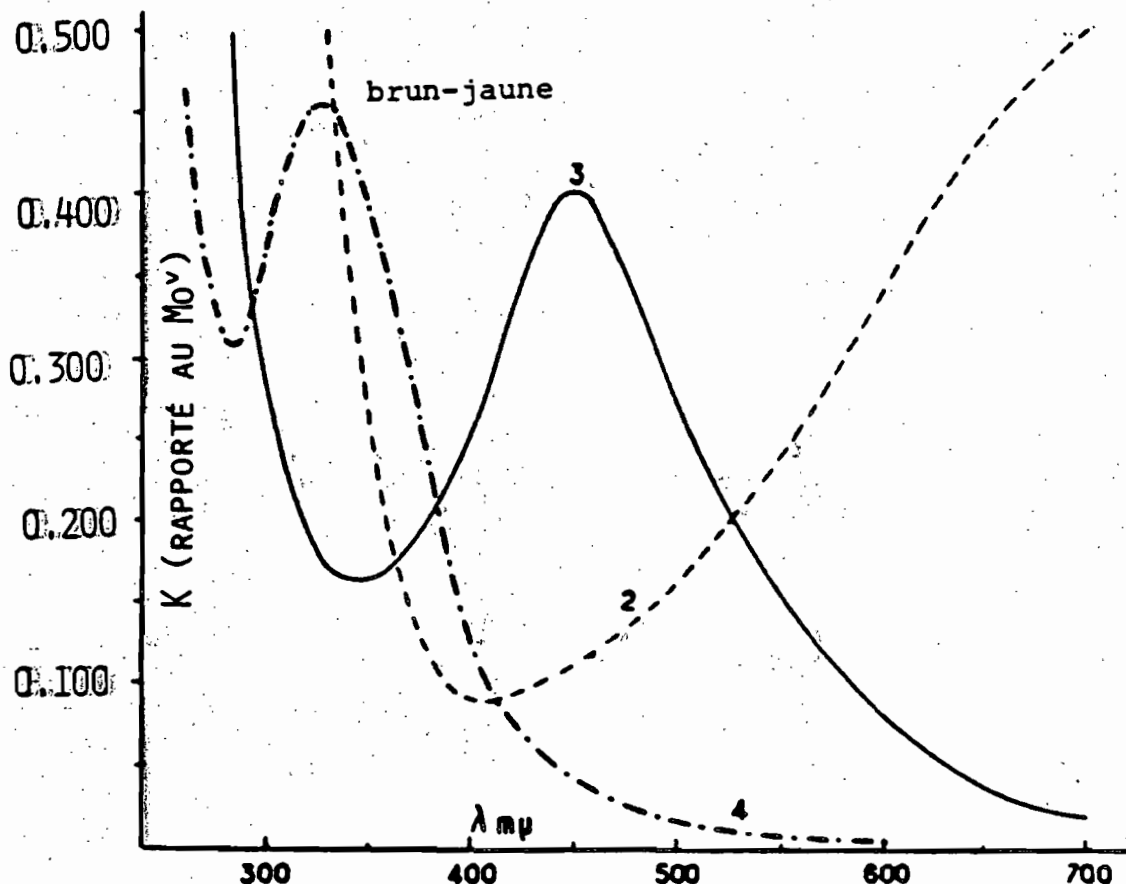
  

/ Méthode IV /	/ Méthode IVa /
milieu HClO <sub>4</sub> 0.9N	milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.3N
ac. 1,2,4 aminonaphtol sulfonique	.....
660nm	660nm
0 à 10ppm	0-10ppm
15mn	25mn
25°C	25°C
x	x
0.4%	0.4%
(si présence Fe)	(si présence Fe)

- Aux faibles acidités (0.06N), on peut observer une auto-réduction du réactif molybdique. On obtient un composé bleu du type:

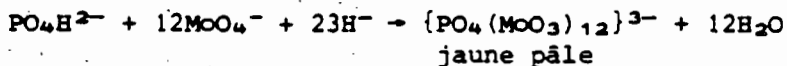


Ce composé pourrait augmenter le bruit de fond, mais en milieu plus acide, il ne peut se former (en acidifiant, on passe d'abord par une suspension colloïdale qui se redissout à partir de la concentration de 0.5N. Le bleu est alors détruit en cations  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Mo}^{5+}$  libres, pratiquement incolores et peu absorbants dans la zone de mesure).



Spectres d'adsorption du molybdène réduit à pH 4.0  $4\text{Mo}^V$  sur 6 réduits - - - - -  
à pH 3.0  $3\text{Mo}^V$  sur 6 " \_\_\_\_\_  
concentration 0.06N  $2\text{Mo}^V$  sur 6 " - - - - -

- Aux acidités comprises entre 0.5N et 1.2N, on forme spécifiquement le composé stœchiométrique P-Mo<sub>12</sub> le plus stable de la série.



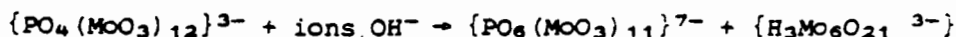
Par réduction, ce composé donne le complexe bleu.

(Si on acidifie trop, le composé peut donner  $\text{PO}_4\text{H}_3 + \{\text{HMo}_2\text{O}_6\}^{4-}$ , non coloré. Le dosage de P est alors impossible).

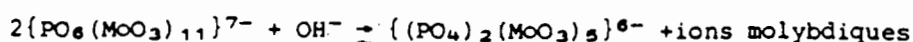
Le comportement des complexes P-Mo<sub>12</sub> dans  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est voisin, avec quelques dérives de la longueur d'onde.

Toutefois, avec  $\text{HClO}_4$ , en raison de la force ionique plus élevée, on obtient une plus grande stabilité vers les hautes valeurs d'acidité.

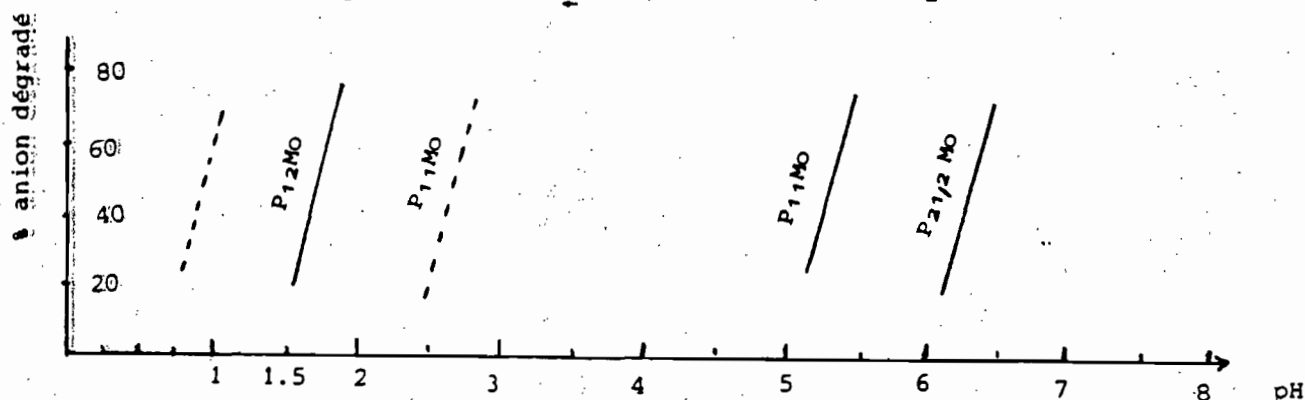
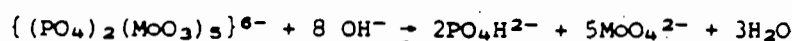
- Les composés P-Mo<sub>12</sub> se dégradent, si l'acidité diminue, en composé Mo<sub>11</sub>:



- Si le pH dépasse 4.5-6.0, le composé  $Mo_{11}$  donne le composé 2.5:



Au-dessus de pH 6.0, il y a décomposition:



### INTERFERENCES -

A côté des problèmes inhérents au système de dosage de P ortho, de nombreux éléments vont interférer. Dans la structure d'un poly-anion, on peut substituer soit des atomes d'oxygène, soit l'atome caractéristique central, par un élément ayant le même rayon ionique et possédant des propriétés très voisines.

Les interférences sont de plusieurs types:

- 1)- les éléments susceptibles d'occuper la place de P dans le tétraèdre central de l'hétéropolyanion.
- 2)- les éléments susceptibles de se substituer au molybdène pour donner des hétéropolyanions.
- 3)- les éléments catalysant la réaction du bleu de phospho molybdène (ou des éléments interférant substitués dans le tétraèdre central).
- 4)- les éléments possédant des sels colorés, présentant éventuellement une absorption dans la zone de mesure de l'hétéropolyanion.
- 5)- les éléments pouvant précipiter dans le milieu réactionnel.
- 6)- les éléments oxydants pouvant retarder, ou même empêcher la réaction.
- 7)- les éléments pouvant complexer le molybdène (ou le catalyseur, ...).

1)- Les éléments susceptibles d'occuper la place de P dans le tétraèdre central de l'hétéropolyanion  $Mo_{12}$

actuellement connus sont, d'une part un élément du 5ème groupe proche de P:  $As^{5+}$  et d'autre part des éléments du 4ème groupe:  $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ . D'autres éléments peuvent aussi se substituer ( $Ce^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ , atome central métallique), mais leurs composés n'ont pas été isolés actuellement.

Formule type	groupe central	hétéro poly anions
$X^n n M_{12} O_{40}^{(8-n)-}$	$XO_4$	$\{SiMo_{12}O_{40}\}^{4-}$ (isomère 12 seulement)
	! composés!	$\{GeMo_{12}O_{40}\}^{4-}$
	! couleur!	$\{P Mo_{12}O_{40}\}^{3-}$ (isomères 12 et 11, 9, $8\frac{1}{2}$ , $2\frac{1}{2}$ à partir de pH 1.5 à 2.0).
M = Mo	! jaune !	
	! $As^{5+}$ !	$\{AsMo_{12}O_{40}\}^{3-}$
	! $Ti^{4+}$ !	$\{TiMo_{12}O_{40}\}^{4-}$
	! $Zr^{4+}$ !	$\{ZrMo_{12}O_{40}\}^{4-}$
$\frac{Mo}{\text{atome central}} = \frac{12}{1}$		

Les conditions optimales de formation des composés de P, As et Si ne sont pas identiques:

- pour P et As, le composé 12 stable se forme spécifiquement à un pH de 0.8 à 1.4 environ.

- le dérivé Si (et Ge) le plus stable ne se forme que vers pH 1.8 à 2.5. Au-dessous de pH 1.8, la vitesse de polymérisation de Si est trop grande et la silice réagit mal. Les composés P dans ces conditions donnent des composés de la série 11 absorbant à une longueur d'onde différente du composé 12.

Toutefois, la résistance des composés à l'acidité est variable et le composé Si-Mo<sub>12</sub> résiste bien, une fois formé, au milieu acide et dans une large zone de pH.

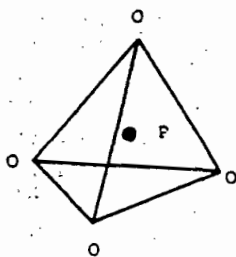
Il est donc essentiel d'éviter de commencer la réduction en milieu insuffisamment acide, ce qui entraînerait une interférence de Si beaucoup plus marquée.

La nature de l'acide utilisé intervient:

- en milieu HClO<sub>4</sub>, la stabilité des composés aux fortes acidités est meilleure. En milieu HCl, ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on observe la formation progressive de complexes chlorhydriques et sulfuriques avec HMo<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup> qui déplace l'équilibre.

CLASSES de HETEROPOLYANIONS (ou HETEROPOLYACIDES) de structures connues

FORMULE TYPE	groupe central	M = Mo	M = W
X <sup>n+</sup> M <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>(8-n)-</sup>	XO <sub>4</sub>	Si <sup>IV</sup> , Co <sup>IV</sup> , P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , Th <sup>IV</sup> , Zr <sup>IV</sup>	B <sup>III</sup> , Si <sup>IV</sup> , Ge <sup>IV</sup> , P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , Al <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> , Co <sup>II</sup> , Co <sup>III</sup> , Cu <sup>I</sup> , Cu <sup>II</sup> , Zn <sup>II</sup> , (Cr <sup>III</sup> , Mn <sup>IV</sup> , Te <sup>IV</sup> ) [Ga <sup>III</sup> ]
X <sup>3+</sup> M <sub>18</sub> O <sub>62</sub> <sup>(16-2n)-</sup>	XO <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup>	P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup>
X <sup>3+</sup> Z <sup>4+</sup> M <sub>18</sub> O <sub>70</sub> H <sub>4</sub> <sup>(26-2n-4m)-</sup>	XO <sub>4</sub>	—	X = P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> Z = Mn <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> , Cu <sup>II</sup> , Zn <sup>II</sup>
X <sup>2+</sup> M <sub>5</sub> O <sub>23</sub> <sup>(16-2n)-</sup>	XO <sub>4</sub>	P <sup>V</sup>	—
X <sup>n+</sup> M <sub>6</sub> O <sub>32</sub> <sup>(10-n)-</sup>	XO <sub>6</sub>	Mn <sup>IV</sup> , Ni <sup>IV</sup>	—
X <sup>n+</sup> M <sub>6</sub> O <sub>23</sub> <sup>(12-n)-</sup>	XO <sub>6</sub>	Te <sup>VI</sup> , IV <sup>VI</sup>	Ni <sup>IV</sup> , Te <sup>VI</sup> , IV <sup>VI</sup>
X <sup>n+</sup> M <sub>6</sub> O <sub>24</sub> H <sub>6</sub> <sup>(12-n)-</sup>	XO <sub>4</sub>	Al <sup>III</sup> , Cr <sup>III</sup> , Co <sup>II</sup> , Fe <sup>III</sup> , Ga <sup>III</sup> , Rh <sup>III</sup> , Mn <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> , Cu <sup>II</sup> , Zn <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>
X <sup>2+</sup> M <sub>10</sub> O <sub>78</sub> H <sub>14</sub> <sup>(12-2n)-</sup>	XO <sub>6</sub>	Co <sup>III</sup>	—
X <sup>n+</sup> M <sub>12</sub> O <sub>12</sub> <sup>(12-n)-</sup>	XO <sub>12</sub>	Co <sup>IV</sup> , Th <sup>IV</sup> , U <sup>IV</sup>	—



XO<sub>4</sub> central

ABONDANCE MOYENNE DES ELEMENTS DANS L'ENVIRONNEMENT en ppm

Diagram illustrating the average abundance of elements in the environment (in ppm) across the periodic table. A callout box for Nickel (Ni) shows its atomic number (28), symbol, and name.

LANTHANIDES

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

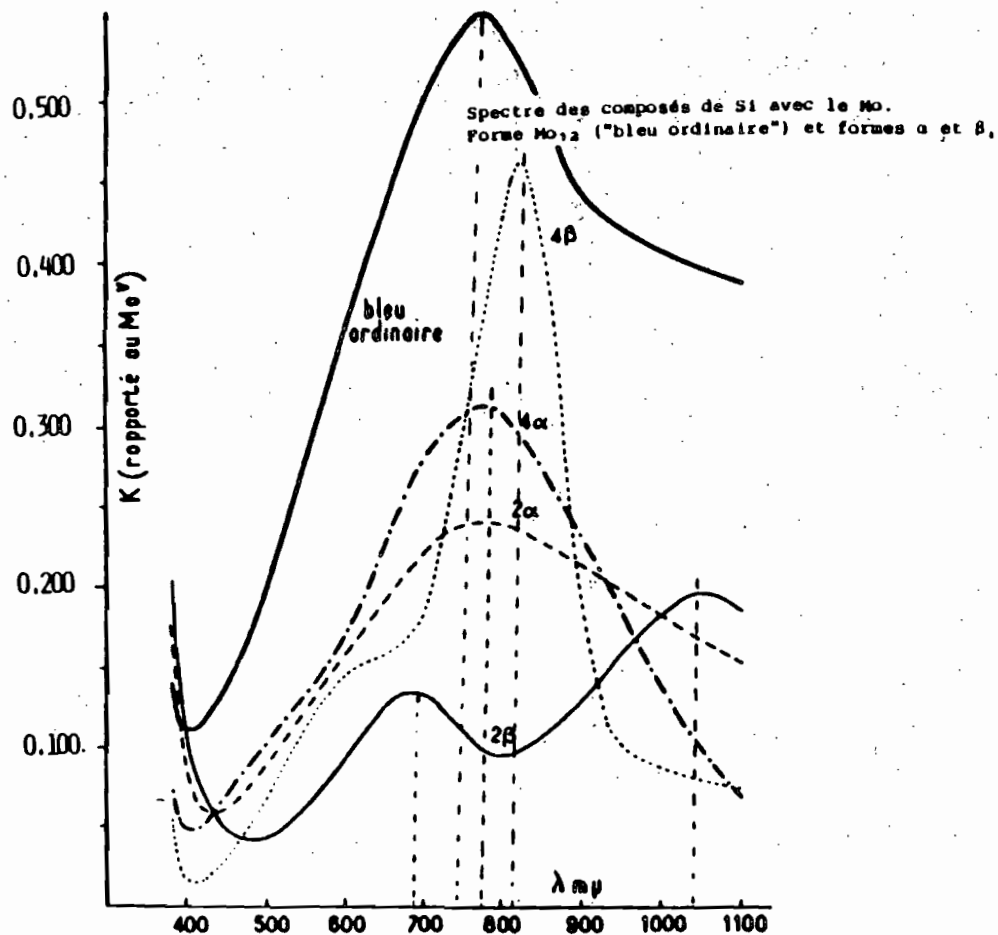
ACTINIDES

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ABONDANCE MOYENNE DES ELEMENTS DANS L'ENVIRONNEMENT

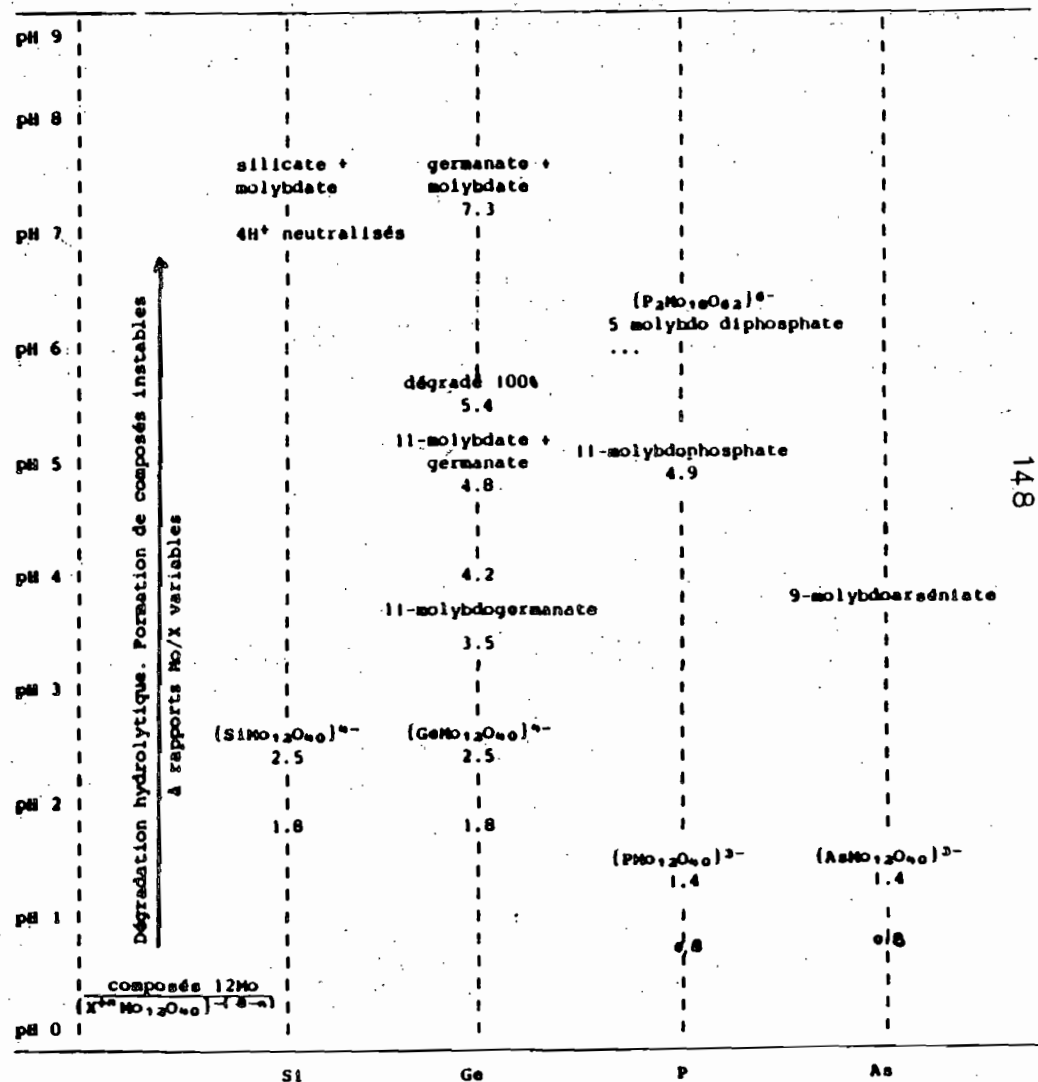
en ppm (par ordre décroissant) avec les types d'interférence

1	! oxygène	455.000 ppm	!!	39	! thorium	8.1
2	! silice	257.000	!!	40	! samarium	7.0
3	! aluminium	83.000	!!	41	! gadolinium (Gd)	6.1
4	! fer	62.000	!!	42	! dysprosium (Dy)	4.5
5	! calcium	46.000	!!	43	! erbium (Er)	3.5
6	! magnésium	27.640	!!	44	! yttrium (Y)	3.1
7	! sodium	22.700	!!	45	! hafnium (Hf)	2.8
8	! potassium	18.400	!!	46	! césium (Cs)	2.6
9	! titane	6.320	!!	47	! brome	2.5
10	! hydrogène	1.520	!!	48	! uranium	2.3
11	! PHOSPHORE	1.120	!!	49	! étain	2.1
12	! manganèse	1.060	!!	50	! béryllium	2.0
13	! fluor	544	!!	51	! arsenic	1.8
14	! baryum	390	!!	52	! tantale	1.7
15	! strontium	384	!!	53	! germanium	1.5
16	! soufre	340	!!	54	! holmium (Ho)	1.4
17	! carbone	180	!!	55	! tungstène	1.2
18	! zirconium	162	!!	56	! terbium (Tb)	1.2
19	! vanadium	136	!!	57	! molybdène	1.2
20	! chlore	126	!!	58	! lutetium	0.8
21	! chrome	122	!!	59	! thullium (Tm)	0.5
22	! nickel	99	!!	60	! iode	0.46
23	! rubidium	78	!!	61	! indium	0.24
24	! zinc	76	!!	62	! antimoine	0.20
25	! cuivre	68	!!	63	! cadmium	0.16
26	! cerium	66	!!	64	! argent	0.08
27	! neodymium (Nd)	40	!!	65	! mercure	0.08
28	! lanthane	35	!!	66	! sélénium	0.05
29	! cobalt	29	!!	67	! palladium	0.015
30	! scandium	25	!!	68	! platine	0.01
31	! niobium (Nb)	20	!!	69	! bismuth	0.008
32	! gallium	19	!!	70	! osmium	0.005
33	! azote	19	!!	71	! or	0.004
34	! lithium	18	!!	72	! tellure	0.002
35	! plomb	13	!!	73	! iridium	0.001
36	! praséodyme	9.1	!!	74	! rhénium	0.0007
37	! bore	9.0	!!	75	! ruthénium (Ru)	0.0001
38	! thallium	8.1	!!	76	! rhodium	0.0001
	autres éléments					< 0.0001



- les composés de Ge et Zr, en raison des teneurs faibles habituellement trouvées dans les sols, sont sans action sur la précision de la réaction. Pour Ge, en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, les composés sont peu solubles.  
- le titane peut donner des complexes phospho-titano-molybdiques dans un rapport 1:1:12 qui peuvent interférer en déplaçant légèrement le spectre d'absorption. Ces composés sont en général stables à pH 1.4

- interférences des produits ne répondant pas au rapport Mo/atome central = 12 en fonction de l'acidité: (comparaison de la stabilité des composés de Si, Ge, P, As (groupe central XO<sub>6</sub>))



En milieu très acide peu de composés hétéromolybdiques existent et il y a affaiblissement de la couleur bleue.

2) - Les éléments susceptibles de se substituer au molybdène pour donner des hétéropolyanions -

- Le principal élément pouvant se substituer à Mo est le tungstène (W) dont le rayon ionique 0.59 Å est identique à celui de Mo, malgré la grande différence de nombre atomique et grâce à la contraction lanthanidique.

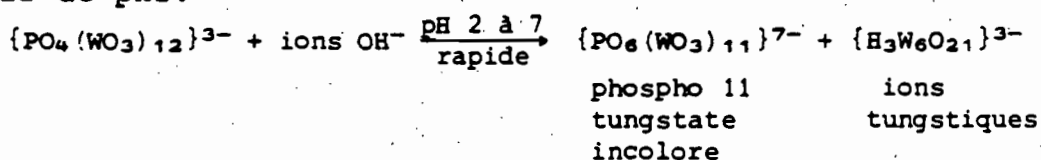
Le groupe central XO<sub>4</sub> peut, avec W, être occupé par de nombreux éléments de valences diverses qui confèrent une stabilité souvent précaire aux hétéropolyanions fournis avec des éléments possédant une valence <4+.

La réduction de tels composés conduit à des zones d'absorption différenciées, absorbant peu dans le domaine "spécifique" du composé P-Mo.

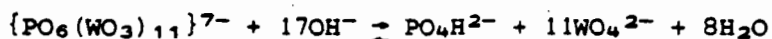
Formule type	groupe central	hétéropolyanions
M = W	XO <sub>4</sub>	B <sup>3+</sup> ! isomère 12 (et 11)
PO <sub>4</sub> H <sup>2-</sup> + 12WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 23H <sup>+</sup>	composés incolores	Si <sup>4+</sup> ! isomères 12 et 11
→ {PO <sub>4</sub> (WO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> } <sup>3-</sup> + 12H <sub>2</sub> O		Ge <sup>4+</sup> !
		P <sup>5+</sup> ! isomères 12, 11, 10 <sup>1/2</sup> , 9, 8 <sup>1/2</sup>
		As <sup>5+</sup> !
		Al <sup>3+</sup> !
		Fe <sup>3+</sup> !
		[Co <sup>2+</sup> !
		Co <sup>3+</sup> !
		[Cu <sup>1+</sup> !
		Cu <sup>2+</sup> !
		Zn <sup>2+</sup> !
		(Cr <sup>3+</sup> ) ! non isolés actuellement
		(Mn <sup>4+</sup> ) ! " "
	(Te <sup>4+</sup> ) ! " "	
	(Ga <sup>3+</sup> ) ! " "	
$\frac{W}{\text{atome central}} = 12$		

Ces composés du tungstène de la série 12 sont très résistants aux milieux acides forts, mais la présence de W dans le sol est trop faible pour permettre de le substituer au molybdate et de réaliser les conditions de constitution de l'hétéropolyanion dans la proportion 1P:12W.

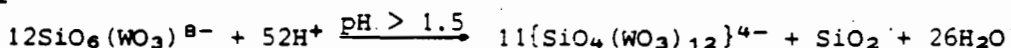
Comme pour les composés de Mo, les composés de W sont hydrolysés à partir de pH2:



Ces composés 11 s'hydrolysent encore si le pH évolue vers le domaine basique:



Avec la silice, on peut obtenir des composés W<sub>12</sub>. La réaction suivante est possible:



- Le vanadium peut donner un composé phosphovanadomolybdique jaune, très utilisé pour le dosage de P lorsqu'une très grande sensibilité n'est pas requise. Ce composé peut être réduit dans la forme bleue, après sa formation.

Dans la structure Mo<sub>12</sub>, on peut substituer 2 atomes de V au maximum. Les quantités trouvées dans la nature sont suffisamment basses pour ne

pas permettre de façon significative des composés susceptibles d'interférer après réduction à l'état de bleu de molybdène.

- Enfin le niobium, le tantale, l'osmium, le zirconium peuvent conduire théoriquement, à de tels composés, mais ceux-ci n'ont pu actuellement être identifiés avec précision. Là aussi, les faibles teneurs dans le sol ne permettent pas la formation de quantité significative d'hétéropolyanions.

### 3)- Les éléments catalysant la réaction du bleu de phosphomolybdène (Sn, Sb, Bi):

Leur action est synergique lors de la réduction avec ces 3 composés pouvant s'hydrolyser en provoquant un trouble en milieu aqueux diminuant la sensibilité.

Si le milieu est  $>0.1N$ , on n'observe pas de trouble d'hydrolyse.

Leur présence dans le sol est très faible, ce qui rend aléatoire leur action. En effet, pour atteindre les quantités stochiométriques requises, il faut atteindre un rapport défini qui semble impossible avec les teneurs habituelles des sols.

### 4)- Les éléments possédant des sels colorés:

En général, les couleurs propres aux sels de ces éléments n'absorbent que faiblement dans le domaine du spectre P-Mo<sub>12</sub> (sauf le cuivre), mais les quantités admissibles sont telles que ce n'est que très exceptionnellement qu'on peut observer, dans le milieu naturel, de telles interférences. La couleur de ces éléments peut être quelquefois associée à des réactions chimiques avec le molybdate:

- Cr<sup>3+</sup> + de 1000ppm (+possibilité formation chromimolybdate à pH (5.5: CrO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>M<sub>3</sub>)
- Ni<sup>2+</sup> et Ni<sup>4+</sup> + de 1000ppm (la valence Ni<sup>4+</sup> est inhabituelle dans le milieu naturel. On peut avoir la formation de composés nickeli-molybdates: NiO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>M<sub>6</sub> si les conditions de pH sont voisines de la neutralité).
- Cu + de 1000ppm
- Mn<sup>4+</sup> (et Mn<sup>2+</sup>) + de 1000ppm (peuvent donner des mangani-molybdates: MnO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>M<sub>6</sub> en milieu sensiblement neutre)
- Co<sup>2+</sup> + de 1000ppm (colbati-molybdate, vert bleuâtre).
- Cd + de 1000ppm
- Re (rhéni-molybdate ambré à pH > 5.5).
- Fe<sup>3+</sup> + de 1000ppm
- Zn<sup>2+</sup> + de 1000ppm

### 5)- Les éléments pouvant précipiter dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -

Ce sont généralement les éléments susceptibles de former des sulfates insolubles lorsqu'on utilise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme acide. Les quantités requises pour interférer sont relativement élevées et ne seront vraiment gênantes dans le milieu qu'avec le calcium:

- Ca<sup>2+</sup> + de 1000ppm
- Sr<sup>2+</sup> + de 1000ppm
- Ba<sup>2+</sup> + de 1000ppm
- Pb<sup>2+</sup>

- Les éléments pouvant précipiter avec P en donnant des phosphates insolubles: Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>.

- Les éléments pouvant donner des composés insolubles avec les complexes phosphomolybdiques. Les sels de potassium sont insolubles, de même que ceux du rubidium (et parfois de l'ammonium).



6) - Eléments oxydants pouvant empêcher la réduction -

Les teneurs doivent être élevées pour compenser le potentiel Redox des réactifs réducteurs.  $\text{NO}_3^-$  peut empêcher, ou ralentir, la réduction et donc influencer sur l'intensité de la coloration bleue.

7) - Eléments, ou groupes fonctionnels, pouvant complexer le molybdène, le catalyseur (Sb) (ou le P central) et empêcher la formation de dérivés de P -

- Certains acides organiques (mono, di et triacides) peuvent empêcher la réaction au-dessus de 1000ppm en complexant le Mo, en totalité ou en partie, bloquant ainsi la réaction P-Mo<sub>12</sub> :

a) - acide oxalique (et oxalates): ( $\text{HCOOH-COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) donnent des composés de condensation à rapport simple  $\text{MoO}_3/\text{ac.oxalique} = 1$

b) - acide tartrique (et tartrates):

$$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{COOH} - \text{C} - \text{C} - \text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$$

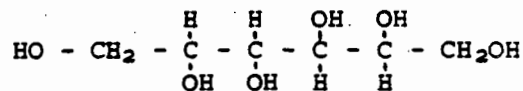
c) - acide citrique (et citrates):

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{OH} - \text{C} - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$$

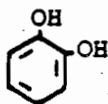
Les solutions d'extraction des formes de P du sol posent donc un problème de dosage. Il est nécessaire de diluer l'échantillon, si cela est possible, ou éventuellement de détruire la matrice d'extraction.

- Les alcools: - l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) au 1/20 permet d'éviter le dépôt d'un complexe bleuâtre dû à l'hydrolyse du catalyseur (l'acide ascorbique doit être ajouté avant le molybdate. S'il y a trop d'éthanol, il y a décroissance de l'absorption et précipitation de K antimonyle tartrate.

- les polyalcools présentent des réactions similaires à celle des acides organiques. Par exemple le mannitol: peut donner des composés de condensation du type  $\text{MoO}_3/\text{mannitol} = 2$



- Les polyphénols (pyrocatechine, ...) donnent des composés  $\text{MoO}_3/\text{polyphénol}$

8) - Divers -

- Les protéines doivent être éliminées par l'acide trichloracétique. Elles provoquent un trouble.

- Les esters phosphoriques, dans les milieux biologiques, peuvent être hydrolysés et dosés de façon aléatoire si le temps de dosage de P ortho est trop long. La réduction par l'acide ascorbique seul s'avère à froid beaucoup trop longue; l'accélération de la réaction par chauffage à 75°C est dangereuse en raison des risques accrus d'hydrolyse des composés organiques de P ou des formes pyro. Seule la réaction catalysée par Sb apparaît suffisamment sélective en raison du faible délai possible par cette méthode.

## LE CONTRÔLE DES INTERFÉRENCES -

1/- L'EXTRACTION PAR SOLVANTS DES COMPOSÉS P-Mo<sub>12</sub> -

Le complexe hétéropoly du phosphore P-Mo<sub>12</sub> peut être séparé de la phase aqueuse par des solvants "non miscibles", particulièrement si ces solvants contiennent de l'oxygène: éthers, alcools, cétones sont les meilleurs solvants, mais ont des comportements réactionnels différents qui modifient leur sélectivité. L'extraction permettra en effet de séparer les composés de P de ceux de Si et As, par exemple.

Ces extractions sont délicates: la moindre variation d'acidité du milieu la présence de cations étrangers (Fe, Al, Zn, Cu, ...), en quantité importante par rapport au P présent, peuvent modifier les coefficients de partage des hétéropolyacides.

Le solvant le plus spécifique de P-Mo<sub>12</sub> est l'acétate de butyle, puis l'éther, ou l'acétate d'éthyle.

Le mélange alcool butylique 25% + chloroforme 75% permet de séparer les composés de Si et As de ceux de P.

En solution nitrique, à pH 1.15, le mélange alcool isobutylique + chloroforme permet aussi d'extraire P.

(On peut éventuellement recourir à une partition sur résine échangeuse d'anions).

2/- La rapidité du développement de la couleur en milieu catalysé par Sb permet de réduire très fortement l'influence de la présence éventuelle de V, le développement de la couleur en présence de vanadium étant lent.

- Le fer (III) intervient par la couleur jaune de ses composés (particulièrement en milieu HCl), par la consommation du réducteur et par la précipitation de phosphates de fer. La séparation peut se faire par double précipitation si les quantités sont importantes, par dilution si celle-ci est possible.

- L'arsenic est l'élément le plus proche de P et présente des conditions de dosage identiques à celles de P.

Dans l'environnement, les teneurs en As sont très faibles comparées à celles de P et ne posent pas de problèmes particuliers, le niveau de l'interférence étant inférieur au seuil de détection.

Dans quelques cas, l'anthropisation (traitements des cultures par des arsénates) peut amener une concentration en As incompatible avec la précision recherchée des dosages.

La réduction de l'arsénate présent en arsénite est alors effectué par la thiourée, préalablement au traitement avec le réducteur choisi pour le développement du bleu du P-Mo (OHLE W. "Détermination of phosphorus". *Angew. Chem.*, 1938, 51, 906-11).

- La réaction de la silice est contrôlée par l'acidité, comme on a pu le voir ci-dessus.

- Le germanium dans les sols étant très faible, l'interférence qu'il est en mesure de provoquer est tout à fait négligeable.

C'est aussi le cas de nombreux éléments interférants, comme on peut le voir sur les tableaux "abondance moyenne des éléments".

**CONCLUSION** - La complexité des réactions mises en jeu pour cette analyse, ajoutée aux difficultés de l'extraction sélective des composés de P, démontre clairement la nécessité de fixer de façon rigoureuse les conditions opératoires si l'on veut avoir un reflet réaliste des quantités de P dans le sol sous une forme directement disponible pour les végétaux.

Les délais entre extractions et dosage doivent être les plus courts possibles afin de limiter les effets d'hydrolyse et les recombinaisons qui provoquent des précipitations, ou des néoformations, risquant de rendre les résultats aléatoires.

Seuls des contrôles par d'autres techniques instrumentales permettront de valider les résultats des analyses répétitives nécessitées par les programmes de recherche.

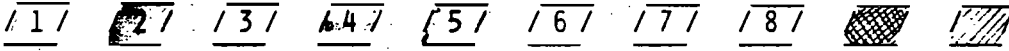
- /1/-Éléments susceptibles d'occuper la place de P dans le complexe catalytique
- /2/-Éléments susceptibles de se substituer au Mo pour donner des hétéropolyanions
- /3/-Éléments catalysant la réaction du bleu de phosphomolybdène
- /4/-Éléments pouvant interférer en raison de leur couleur (influence spectrale)
- /5/-Éléments pouvant précipiter en milieu acide sulfurique
- /6/-Éléments oxydants pouvant empêcher la réduction
- /7/-Éléments, ou groupes fonctionnels, pouvant complexer le Mo, le catalyseur et empêcher la formation de dérivés de P (acides organiques)
- /8/-Protéines, hydrolyses, ...

Groupe IA 1		IIA 2		IIIB 3										IVB 4										VB 5										VIB 6										VIIB 7										VIII 8										IX 9										X 10										XI 11										XII 12										IIIA 13										IVA 14										VA 15										VIA 16										VIIA 17										Groupe 0 18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
H 1,00794		He 4,002602		Li 6,941										Be 9,012182										B 10,811										C 12,011										N 14,00643										O 15,99903										F 18,998403										Ne 20,1797										Na 22,98976928										Mg 24,3046898										Al 26,9815386										Si 28,0855836										P 30,973761998										S 32,065										Cl 35,453										Ar 39,948										K 39,0983										Ca 40,078										Sc 44,9559122										Ti 47,88										V 50,9415										Cr 51,9961										Mn 54,938044										Fe 55,845										Co 58,933194										Ni 58,69										Cu 63,546										Zn 65,38										Ga 69,723										Ge 72,64										As 74,9216										Se 78,96										Br 79,904										Kr 83,80										Rb 85,4678										Sr 87,62										Y 88,90584										Zr 91,224										Nb 92,90638										Mo 95,94										Tc 98,9062										Ru 101,07										Rh 102,9055										Pd 106,42										Ag 107,8682										Cd 112,4118										In 114,818										Sn 118,710										Sb 121,757										Te 127,60										I 126,905										Xe 131,29										Cs 132,90545196										Ba 137,327										La 138,90487										Ce 140,127										Pr 140,90765										Nd 144,242										Pm 144,9126										Sm 150,36										Eu 151,964										Gd 157,25										Tb 158,92534										Dy 162,50033										Ho 164,930329										Er 167,259										Tm 168,93048										Yb 173,054										Lu 174,967										Fr 223										Ra 226										Ac 227										Unq 261										Unp 285										Unh 289										Uns 293										Uno 297										Une 298										Uun 288										Uuu 289										Uub 288										Uut 289										Uuq 288										Uup 289										Uuh 288										Uus 289										Uuo 288									

Ni  
 Numéro atomique 28 58,69  
 Masse atomique 2,3  
 Degrés d'oxydation  
 Symbole  
 Configuration électronique  
 Nom Nickel

LANTHANIDES													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140,127	140,90765	144,242	144,9126	150,36	151,964	157,25	158,92534	162,50033	164,930329	167,259	168,93048	173,054	174,967

ACTINIDES													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232,03772	231,036888	238,02891	237,048173	244,06422	247,06521	251,076271	262,109874	267,103753	288,10108	287,1030286	289,1039044	289,1039044	260



acidité composés avec W

Groupe IA 1		IIA 2		IIIB 3										IVB 4										VB 5										VIB 6										VIIB 7										VIII 8										IX 9										X 10										XI 11										XII 12										IIIA 13										IVA 14										VA 15										VIA 16										VIIA 17										Groupe 0 18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
H 1,00794		He 4,002602		Li 6,941										Be 9,012182										B 10,811										C 12,011										N 14,00643										O 15,99903										F 18,998403										Ne 20,1797										Na 22,98976928										Mg 24,3046898										Al 26,9815386										Si 28,0855836										P 30,973761998										S 32,065										Cl 35,453										Ar 39,948										K 39,0983										Ca 40,078										Sc 44,9559122										Ti 47,88										V 50,9415										Cr 51,9961										Mn 54,938044										Fe 55,845										Co 58,933194										Ni 58,69										Cu 63,546										Zn 65,38										Ga 69,723										Ge 72,64										As 74,9216										Se 78,96										Br 79,904										Kr 83,80										Rb 85,4678										Sr 87,62										Y 88,90584										Zr 91,224										Nb 92,90638										Mo 95,94										Tc 98,9062										Ru 101,07										Rh 102,9055										Pd 106,42										Ag 107,8682										Cd 112,4118										In 114,818										Sn 118,710										Sb 121,757										Te 127,60										I 126,905										Xe 131,29										Cs 132,90545196										Ba 137,327										La 138,90487										Ce 140,127										Pr 140,90765										Nd 144,242										Pm 144,9126										Sm 150,36										Eu 151,964										Gd 157,25										Tb 158,92534										Dy 162,50033										Ho 164,930329										Er 167,259										Tm 168,93048										Yb 173,054										Lu 174,967										Fr 223										Ra 226										Ac 227										Unq 261										Unp 285										Unh 289										Uns 293										Uno 297										Une 298										Uun 288										Uuu 289										Uub 288										Uut 289										Uuq 288										Uup 289										Uuh 288										Uus 289										Uuo 288									

Ni  
 Numéro atomique 28 0,69  
 RAYON IONIQUE Å  
 VALENCE 2+  
 Symbole  
 Nom Nickel

Rayon ionique éléments (à la valence réactionnelle) dans le dosage au bleu céruléomolybdique

LANTHANIDES													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140,127	140,90765	144,242	144,9126	150,36	151,964	157,25	158,92534	162,50033	164,930329	167,259	168,93048	173,054	174,967

ACTINIDES													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232,03772	231,036888	238,02891	237,048173	244,06422	247,06521	251,076271	262,109874	267,103753	288,10108	287,1030286	289,1039044	289,1039044	260

CHRONOLOGIE SUCCINCTE DE L'EVOLUTION DE LA REACTION CERULEOMOLYBDIQUE

REDUCTEURS	chrono	AUTEURS	Observations
- SnCl <sub>2</sub>			
- acide 1-2-4 amino naphthol sulfonique	1920	- DENIGES M.G. - WU H.	
- sulfate d'hydrazine	1927	- PARKER-JUDGE	
- etc. ....	1934	- KEGGIN	étude structure composés hétéropoly
<hr/>			
/ acide ascorbique /	1936	- AMMON R., HINSBERG K.	introduction réduction par acide ascorbique
<hr/>			
// acide ascorbique / + Bi tartrate	1956	- JEAN M.	introduction Bi pour catalyser la réaction par acide ascorbique
<hr/>			
// acide ascorbique / + K antimonyl tartrate	1962	- MURPHY J., RILEY J.P.	introduction Sb pour catalyser la réduction par acide ascorbique
	1965	- BERNHARD M., MACCHI G.	id. avec automatisations TECHNICON
		- BREWER P.G., CHAN K.M., RILEY J.P.	
		- MOLOF A.H., EDWARDS G.P., SCHNEEMANN R.W.	
	1968	- SALT T.P.D.	- méthode automatique - introduction éthanol pour limiter dépôts dans le circuit. - élimination de chauffage pour limiter l'hydrolyse.
	1969	HARWOOD J.E., VAN STEENDEREN R.A., KUHN A.L.	augmentation teneur en Sb. Nécessité rapport P/Sb pour linéarité spectrale de la réponse en fonction de la concentration (limite erreurs observées lors des dilutions).
	1973	JAOAC Pergamon Press, 1973, 56, 295	méthode provisoire proposée pour l'eau et les eaux usées
	1975	- GRIGG J.L.	La consécration. Extension du dosage de P aux extraits aqueux, TRUOG, BRAY-BRAY-KURTZ, OLSEN, CHANG-JACKSON dithionite, etc ...
	1977	- FOLSOM B.L., SUNDERMANN H.D., HOSSNER L.R.	influence sels NH <sub>4</sub> sur turbidité
	1982	- OLSEN S.R., SOMMERS L.E.	<u>officialisation des méthodes</u> dosage P dans extraits sols: OLSEN, DTPA, résine anionique, eaux, CaCl <sub>2</sub>
	1984	- AOAC	dilution isotopique (P organique), HCl, NaOH, après calcination ...
	1987	- ISRIC "Méthodes LABEX".	

**DETERMINATION DU COMPLEXE ECHANGEABLE  
DANS LES SOLS SALES ET/OU GYPSEUX**

**JOURNEES LABORATOIRES**

**19-22 SEPTEMBRE 1989**

**MONTPELLIER**

**J.A. PETARD  
Responsable du Laboratoire  
de Nouméa**

**20 Septembre 1989**

La nature des sols étudiés par M. Podwojewski (vertisols calcimagnésiens à gypse) et les amendements gypseux effectués par M. Bonzon, pour l'étude des vertisols hypermagnésiens (rôle du calcium dans les sols magnésiens) nous ont conduits à rechercher une méthode d'extraction des bases échangeables ne dissolvant pas le gypse ou le dissolvant le moins possible.

D'autre part nous avons cherché quel agent d'extraction permettrait d'apprécier les sels présents dans le sol sans dissoudre le gypse et éviter ainsi les échanges entre les cations, au sein du complexe absorbant.

Le profil étudié comporte 12 horizons ; 8 d'entre eux ont été utilisés pour notre étude :

1	0 - 15 cm	horizon humifère de surface : A11
3	35 - 50 cm	horizon humifère, mélangé avec horizon moins humifère : A31 (B)
5	65 - 90 cm	horizon verticale minéral (B)1
6	90 - 125 cm	horizon verticale minéral (B)2
7	125 - 140 cm	horizon verticale minéral à concentration de gypse B1 <sub>gy</sub>
9	150 - 175 cm	horizon verticale minérale à concentration de gypse, de teinte noire due au MnO <sub>2</sub> : B1 <sub>Mn gy</sub>
11	195 - 240 cm	horizon verticale minéral, petits amas pulvérulents carbonatés : B <sub>Ca</sub>
12	240 - 250 cm	horizon verticale à croûte calcaire BC <sub>Ca</sub>

TABLEAU I : SOLUBILITE DE DIFFERENTS SELS (g/100 ml.) DANS L'EAU

ANIONS	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	
<b>CATIONS</b>				
<b>Na<sup>+</sup></b>				
Anhydre	35,7°	4,7°	7,1°	
H <sub>2</sub> O			33	
7H <sub>2</sub> O		19,5°	16,9	
10H <sub>2</sub> O		11°	21,52°	
<b>Mg<sup>++</sup></b>				
Anhydre	54,25 <sup>20</sup>	26°	0,0106	Magnésite
H <sub>2</sub> O		68,4 <sup>100</sup>		Kieserite
3H <sub>2</sub> O			0,178 <sup>16</sup>	
5H <sub>2</sub> O			0,176 <sup>7</sup>	
6H <sub>2</sub> O	167			
7H <sub>2</sub> O		71 <sup>20</sup>		Epsomite
3MgCO <sub>3</sub> Mg(OH) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O			0,04	Hydromagnésite
(Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> )			0,032 <sup>18</sup>	Dolomite
<b>Ca<sup>++</sup></b>				
Anhydre	74,5 <sup>20</sup>	0,209 <sup>30</sup>	0,00153 <sup>25</sup>	Anhydrite Aragonite
			0,0014 <sup>25</sup>	Calcite
0,5H <sub>2</sub> O		0,3 <sup>20</sup>		Plâtre
H <sub>2</sub> O	76,8°			
2H <sub>2</sub> O	97,7°	0,241		Gypse
6H <sub>2</sub> O	279°			

Les mesures de solubilité sont généralement effectuées dans l'eau froide ; la température de l'eau est précisée en exposant.

Réf : WEAST, R.C. - 1976-1977. Handbook of chemistry and physics, 57th Edition, Cleveland : CRC PRESS.

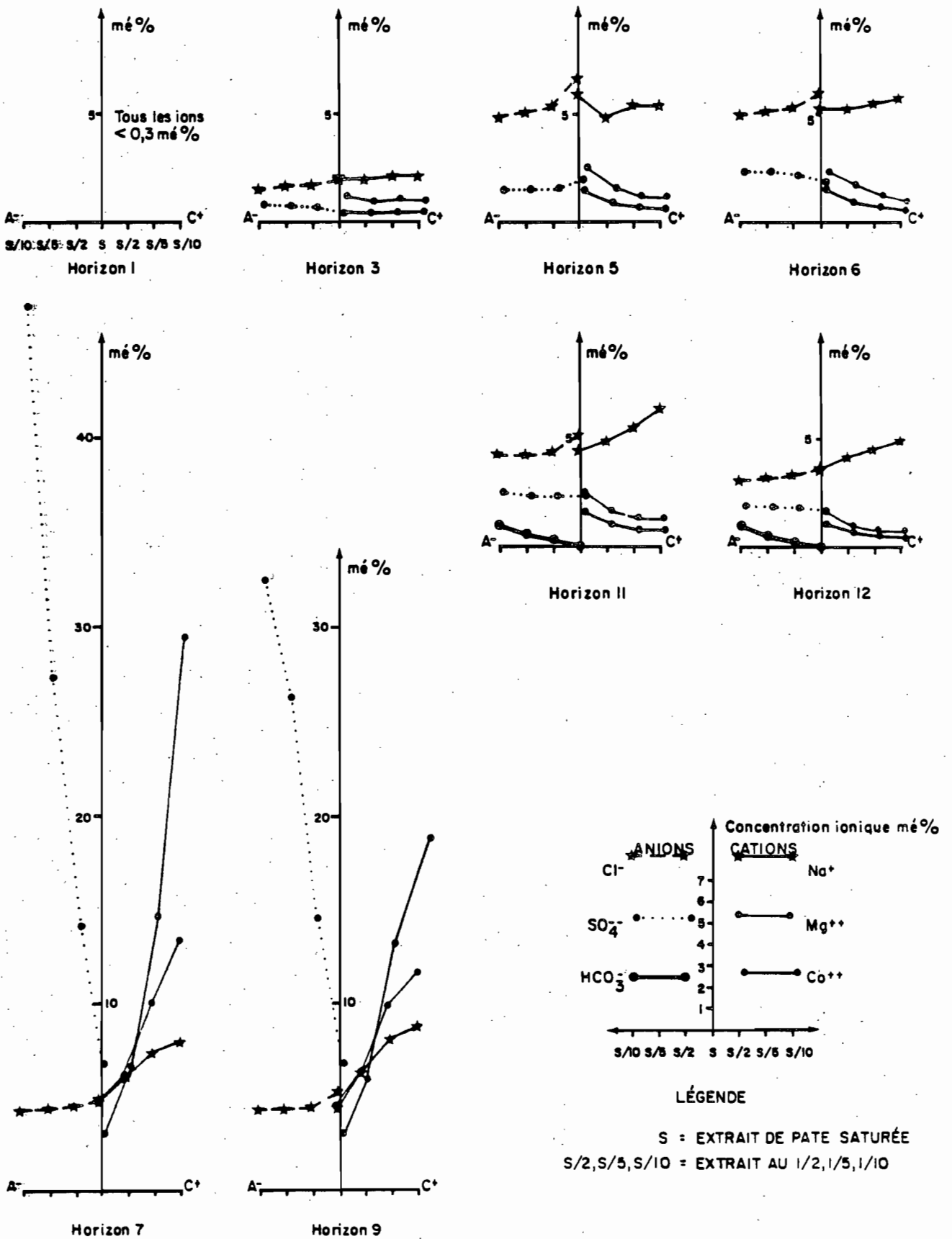


Fig. 1. CONCENTRATION EN SELS D'UN PROFIL DE VERTISOL MAGNÉSIEEN A GYPSE



## EXTRACTION DES SELS PAR L'EAU

L'étude bibliographique de l'extraction des bases échangeables sur sols salés et/ou gypseux nous a orientés vers l'application des travaux de Tucker (1954, 1974, 1985) et Loveday (1974).

Dans une première démarche nous avons procédé à l'extraction des sels par l'eau, dans différents rapports sol solution : pâte saturée, extrait au 1/2, au 1/5 au 1/10 (au 1/20 et au 1/50 pour extraire la totalité du gypse).

Le tableau I rappelle la solubilité dans l'eau des chlorures, sulfates et carbonates, de sodium, magnésium et calcium.

La figure 1 permet de suivre les concentrations en sels dissous selon le rapport sol/solution.

Dans les horizons de surface (1 et 3), les concentrations en sels sont faibles (< 2 mmol eq/l). Les concentrations augmentent dans les horizons 5 et 6. On peut constater que les quantités de sodium sont constantes quelque soit le rapport sol solution, les teneurs en chlorure sont équivalentes à celles du sodium, on remarquera cependant une légère rétention du chlorure lorsque le rapport sol/solution croît. Tous les sels sont extraits dans la pâte saturée.

Dans les horizons à gypse (7 et 9) les teneurs en chlorure décroissent légèrement alors que les teneurs en sodium varient du simple au double. Le potassium et le bicarbonate extraits étant très faibles, ils participent peu au bilan ionique, on a donc



Les teneurs en sulfate, calcium, magnésium et sodium croissent avec la dilution, la pente est faible pour le sodium, moyenne pour le magnésium, forte pour le calcium, pour être très forte pour le sulfate.

La quantité de calcium contenu dans les différents extraits (tant qu'il reste du gypse dans le sol) correspond sensiblement à la quantité théorique de gypse pouvant être dissous (2,41 g/l). On notera qu'il y a plus de sulfate extrait que de calcium. La solution apparaît saturée en sulfate de calcium, mais il est dissous plus de gypse que le calcul ne le prévoit dans des conditions idéales. Tout semble

se passer comme s'il y avait échange entre le calcium issu du gypse et le magnésium (et pour une moindre part du sodium) du complexe échangeable.

Dans les deux derniers horizons (11 et 12) les courbes ont des allures semblables, on notera l'apparition de bicarbonate due à la présence de carbonate de calcium dans ces deux horizons.

On notera que l'extrait de pâte saturée contient la totalité des chlorures.

Pour une extraction complète des sels solubles dans l'eau, une solution aqueuse sans alcool semble nécessaire quand les sulfates sont présents.

TABLEAU II

## Solubilité en mole/l

	G Ethanol/glycol : 9/1	E Ethanol 70 % - eau
NaCl	52	T
KCl	17	T
MgCl <sub>2</sub>	T	T
CaCl <sub>2</sub>	T	T
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	16
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	3
MgSO <sub>4</sub>	4	13
CaSO <sub>4</sub>	0	0
NaNO <sub>3</sub>	90	T
KNO <sub>3</sub>	10	T
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	T	T
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	T	T
NaHCO <sub>3</sub>	3	40
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	30
KHCO <sub>3</sub>	4	90
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	T

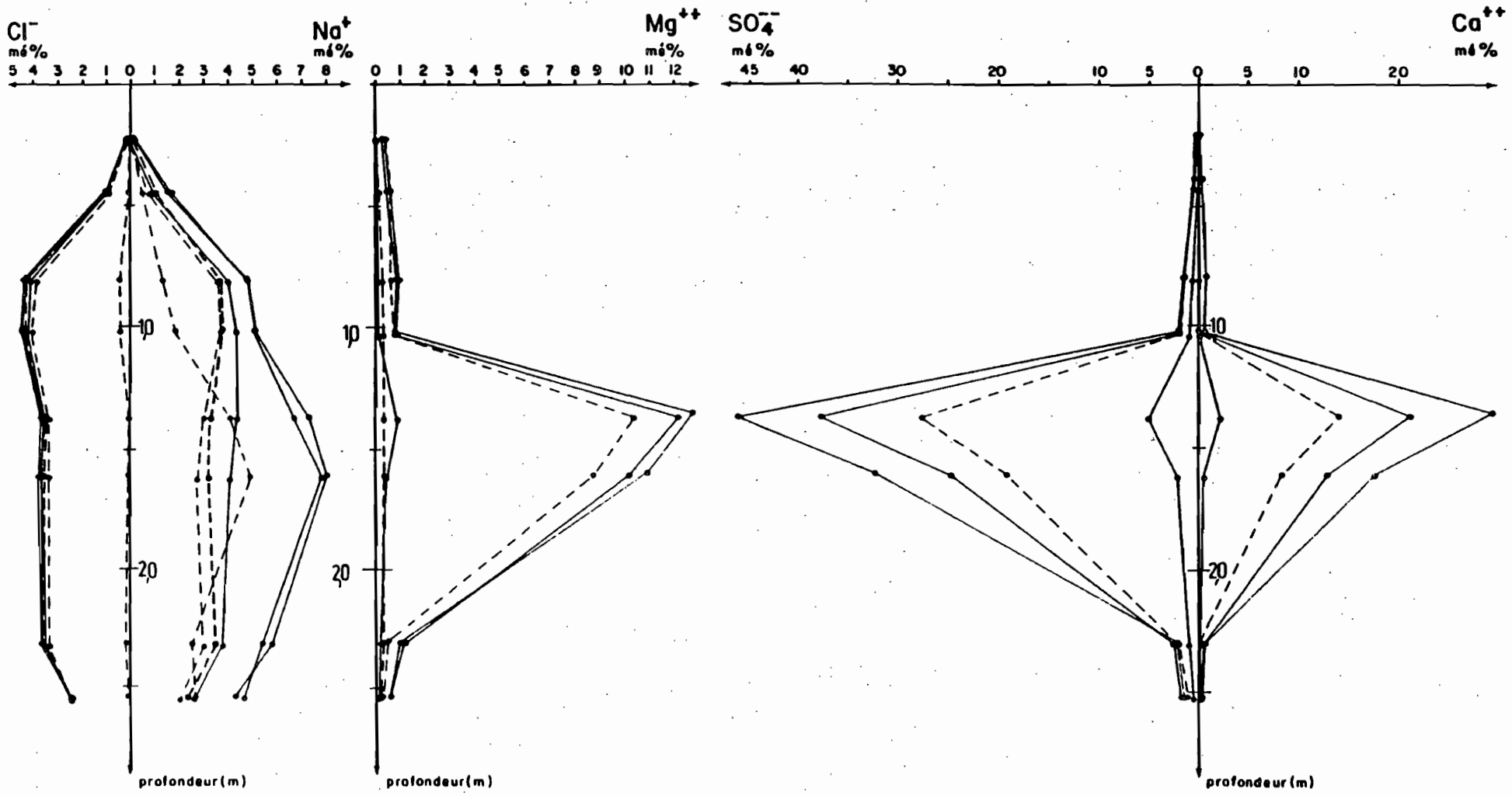
T : Totalité

TUCKER, B.M. - 1985. Laboratory procedures for soluble salts and exchangeable cations in soils. CSIRO : Div. Soils Tech. Paper., 21.

Fig 2

EXTRACTION DES SELS SOLUBLES PAR DIFFÉRENTES SOLUTIONS RAPPORT SOL/SOLUTION : 1/10

- Ethanol
- Glycérol (17%), Eau (83%) APRES Ethanol
- Glycol - Ethanol 1/9
- Eau
- Glycérol (17%), Eau (83%)
- Glycol - Ethanol 3/1



## EXTRACTION DES SELS PAR DES SOLVANTS ORGANIQUES

Selon Tucker, sont dissous dans :

glycol éthanol 1/9	aucun sulfate à l'exception de $MgSO_4$
éthanol à 70 %	quelques sulfates Mg, Na et K
glycol éthanol 3/1	tous les sulfates à l'exception de $CaSO_4$
glycérol eau 1/4	tous les sels solubles dans l'eau

Le tableau (II) suivant nous permet d'apprécier la dissolution des sels les plus courants, dans une solution d'éthanol/glycol 9/1 et dans une solution d'éthanol à 70 %.

Pour des raisons de simplicité nous appellerons la solution glycol/éthanol 1/9 "G" et la solution d'éthanol "E".

Tous les chlorures sont dissous dans E, alors que le chlorure de sodium et de potassium ne le sont pas totalement dans G.

Les sulfates sont pratiquement insolubles dans G, les sulfates de sodium potassium et magnésium sont légèrement plus soluble dans E. Il faut remarquer que le sulfate de calcium n'est pas solubilisé ni par E ni par G.

Les nitrates sont entièrement dissous dans E. Dans G le nitrate de sodium n'est dissous qu'à 90 % alors que le nitrate de potassium est peu dissous (10 %).

Seul le carbonate de potassium a été en partie solubilisé dans G (50 %), les autres carbonates et bicarbonates sont très peu solubilisés. Dans E carbonate et bicarbonate de potassium sont pratiquement totalement dissous alors que les sels de sodium le sont beaucoup moins (30 et 40 %).

Nous avons effectué des extractions dans le rapport au 1/10 avec les solutions suivantes :

éthanol à 70 % :	E
glycérol eau 1/4 après l'extraction à l'éthanol	
glycérol eau 1/4	
glycol éthanol 1/9 :	G
glycol éthanol 3/1	

La figure 2 résume les résultats obtenus.

- Tous les chlorures sont extraits quelque soit la solution (chevauchement des courbes).

Fig. 3

SELS SOLUBLES

Rapport entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$   
dans les extraits

$$\Delta = \frac{\text{Na} - \text{Cl}}{\text{Na}} \%$$

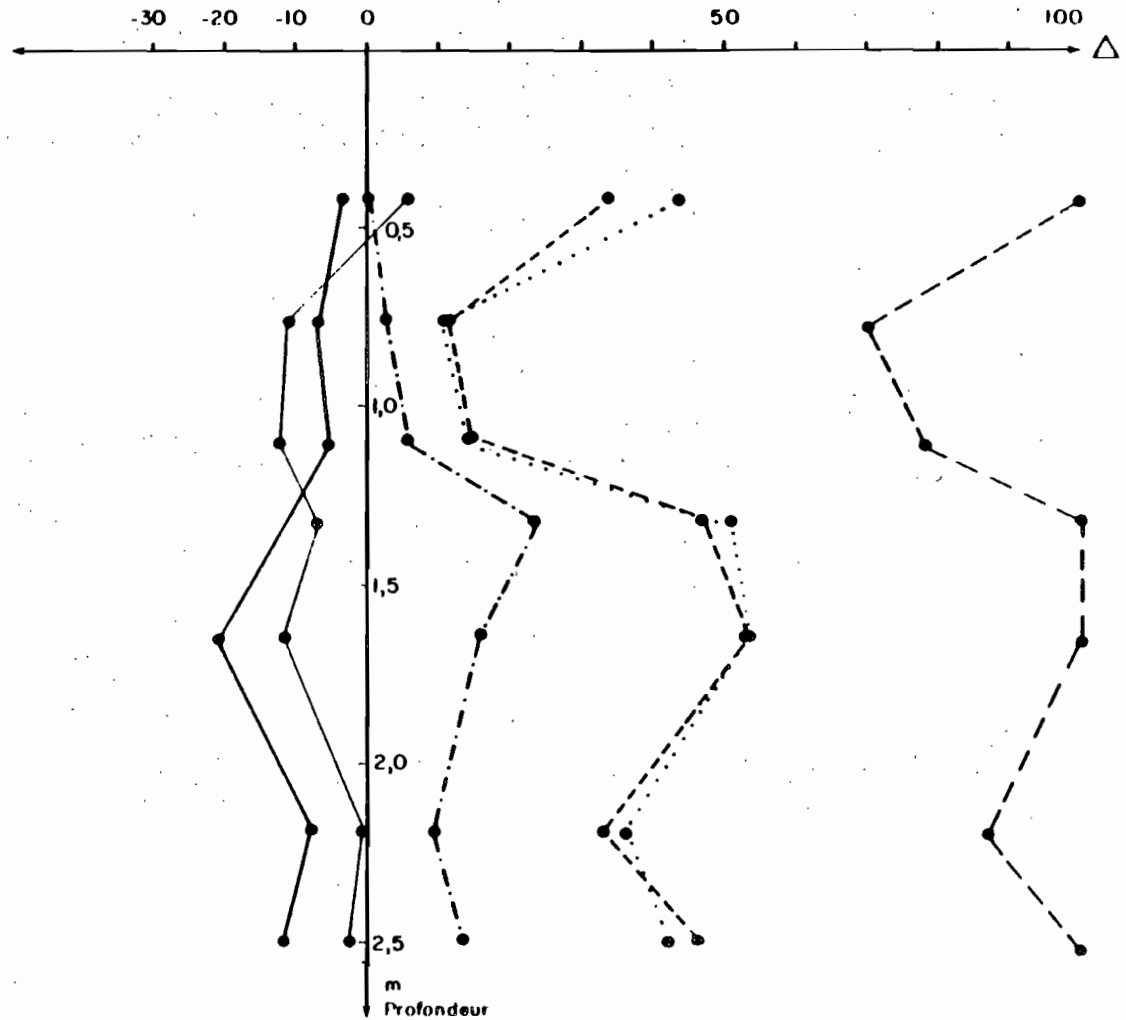
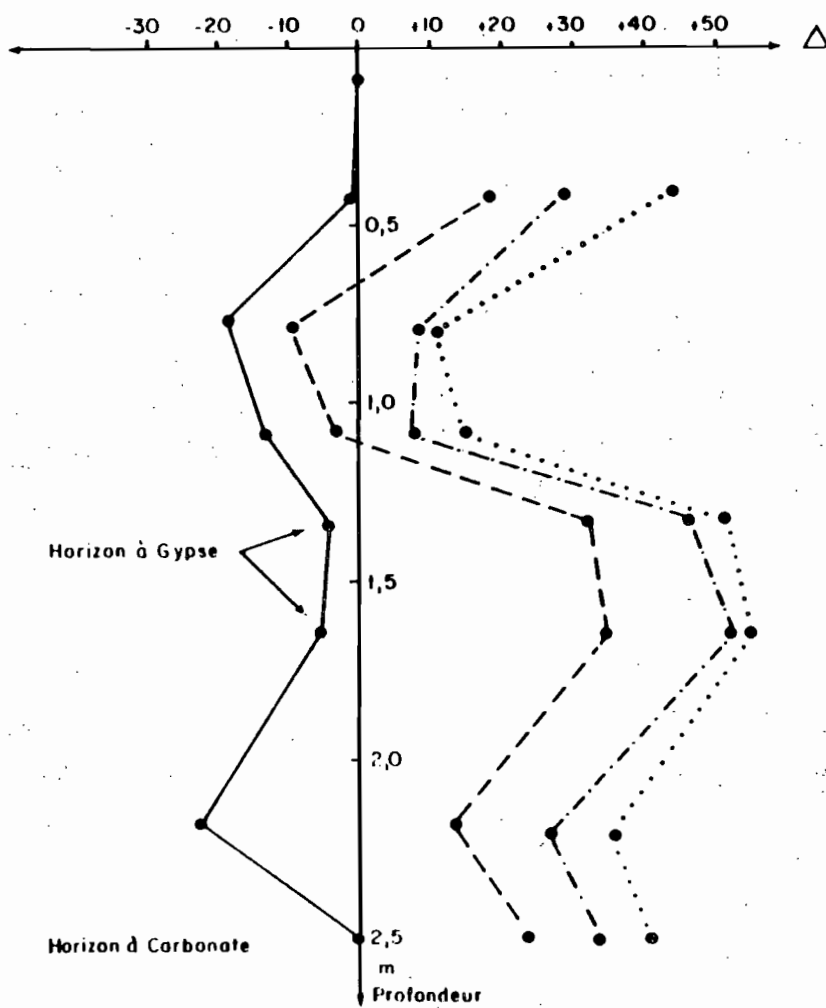
EXTRACTION PAR L'EAU

- Extraction par la pâte saturée
- - -● Extraction au 1/2 (rapport sol/eau)
- · - ·● Extraction au 1/5
- · · · ·● Extraction au 1/10

Rapport sol/solution : 1/10

EXTRACTION PAR DIFFÉRENTES SOLUTIONS

- Ethanol
- - -● Glycérol (17%), eau (83%) APRÈS Ethanol
- · - ·● Glycérol (17%), eau (83%)
- Glycol - Ethanol : 1/9
- - -● Glycol - Ethanol : 3/1
- · · · ·● Eau



- L'action du mélange glycérol-eau est analogue à l'action de l'eau, les quantités de calcium et de sulfate extraits sont cependant inférieures à celles extraites dans l'eau.

- La solution de glycol éthanol (3/1) extrait quelques sulfate, calcium et magnésium.

- L'éthanol extrait un peu plus de magnésium que la solution glycol éthanol 1/9. Les concentrations de sulfate de calcium sont inférieures à 0,2 m mole eq %.

- L'éthanol est le seul agent d'extraction pour lequel la balance sodium chlorure est proche de l'équilibre (Cf. fig. 3). La solution glycol éthanol 1/9 donne des résultats voisins.

- Les pics de Ca, Mg et  $SO_4$  correspondent aux niveaux 7 et 9 riches en gypse.

- Le sodium extrait par l'eau ou la solution de glycérol fait apparaître un ventre à ces mêmes niveaux alors que les teneurs en chlorure restent égales. On peut supposer que cet accroissement du sodium provient de réactions d'hydrolyse.

L'eau est l'agent le plus efficace pour extraire les sels, il faut toutefois adapter le rapport sol/solution à la concentration estimée de gypse, pour extraire la totalité des sulfates. L'eau engendre des réactions d'hydrolyse.

L'éthanol et la solution de glycol éthanol (1/9) n'extraient pratiquement aucun sulfate.

TABLEAU III

SOLUBILITE (en m mole eq/l)  
à partir de 1 g de sel dans 100 ml de solution

	Calcium carbonate			Calcium sulfate			Magnésium carbonate		
	7.0	8.5	9.0	7.0	8.5	9.0	7.0	8.5	9.0
pH:									
Eau:	0.4			22			0.3		
Ammonium Acétate N dans eau	16	6.0	3.8						
Ammonium chlorure N dans éthanol à 60 %	2.6	0.3	0.2	3.8	3.8	4.4	0.5	0.3	0.3

TUCKER, B.M. - 1954. The determination of exchangeable calcium and magnesium in carbonate soils. (Div. of Soils, CSIRO) Aust. J. Agric. Res., 5, 709.



Fig. 4 - Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>, ECHANGEABLES - EXTRACTIONS SUR SOL BRUT

Extrait Tucker = Tu  
Extrait Acétate = Ac

- Ca<sup>++</sup> (Tu)
- Ca<sup>++</sup> (Tu) - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Tu)
- .....● Ca<sup>++</sup> (Ac)
- Ca<sup>++</sup> (Ac) - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Ac)

- Mg<sup>++</sup> (Tu)
- .....● Mg<sup>++</sup> (Ac)

- Na<sup>+</sup> (Tu)
- .....● Na<sup>+</sup> (Ac)
- Na<sup>+</sup> (Ac) - Cl<sup>-</sup> (Ac)

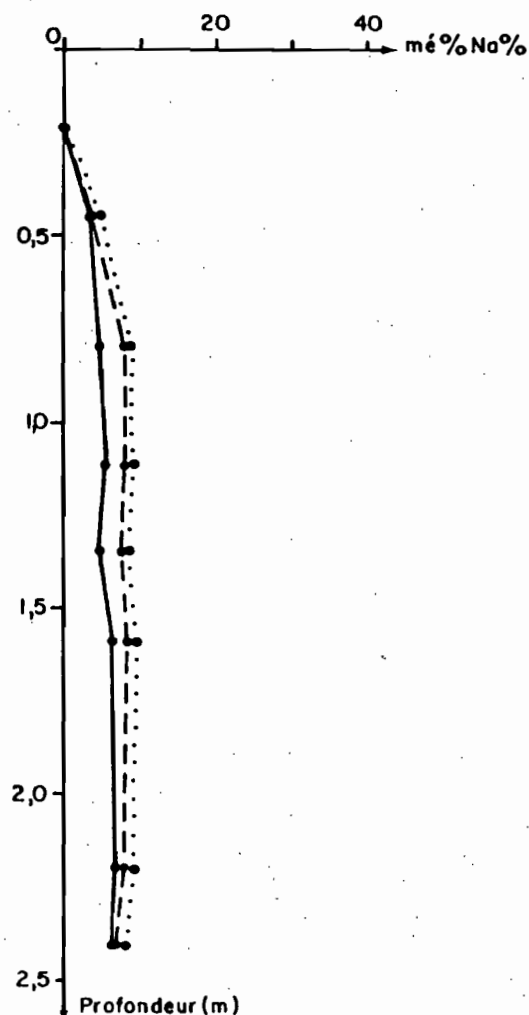
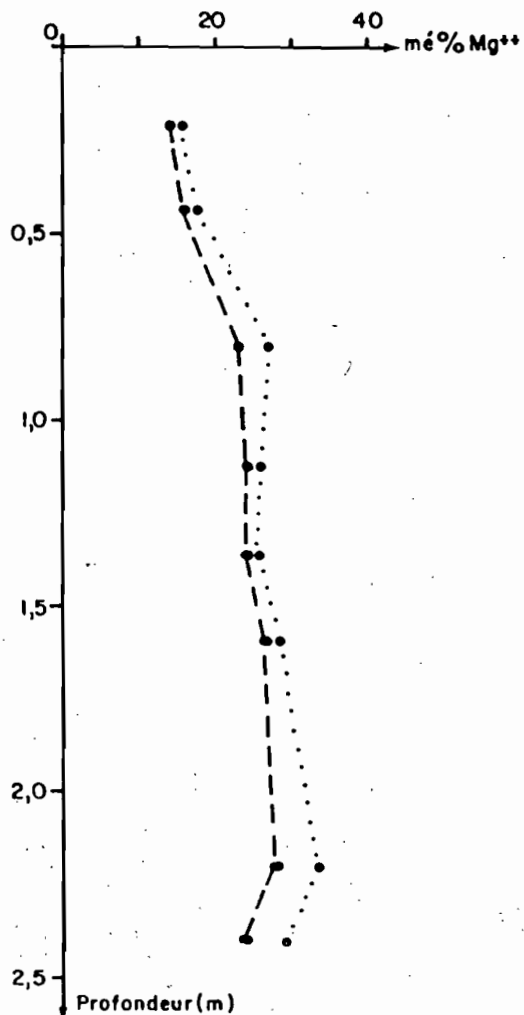
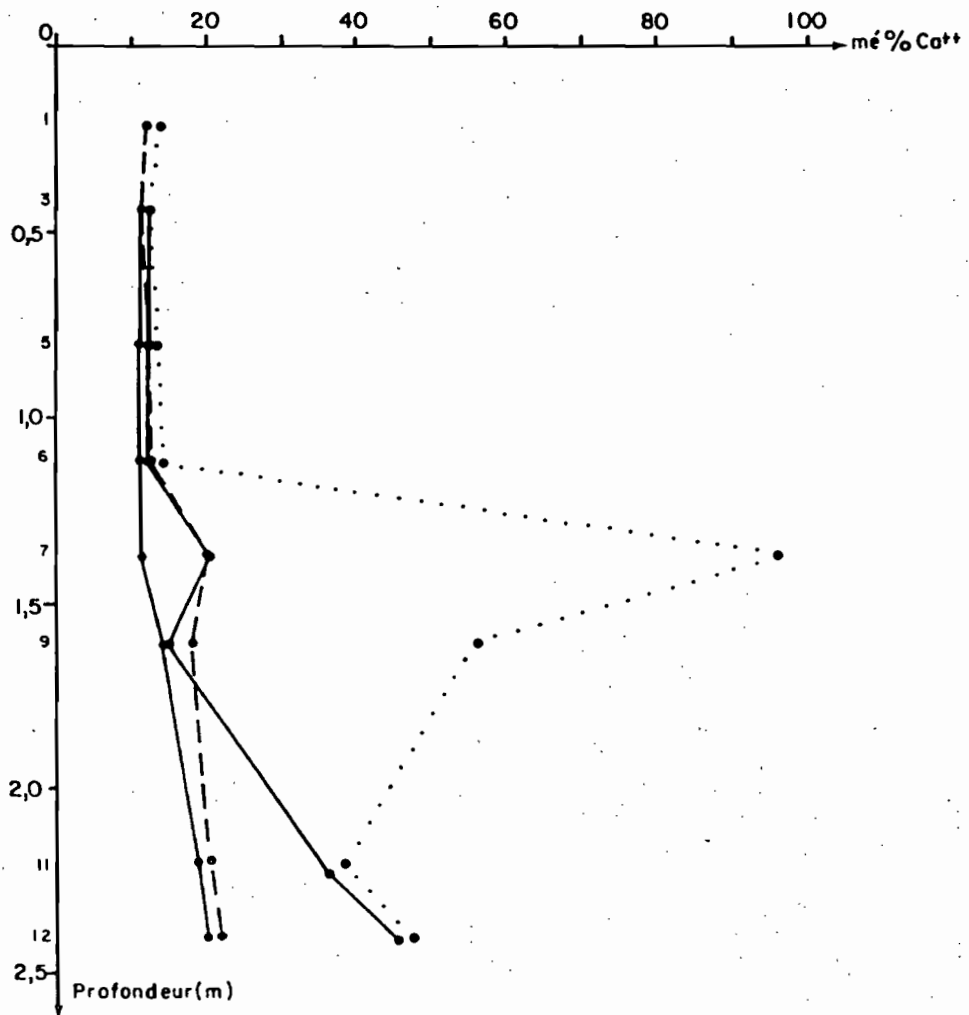


TABLEAU IV : RECAPITULATIF DES RESULTATS DES BASES ECHANGEABLES  
 Comparaison entre deux methodologies d'extraction

HORIZON	Ca <sup>++</sup>			Ca <sup>++</sup> - SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>		
	TUCKER	ACETATE	δ %	TUCKER	ACETATE	δ %
1	12,00	13,70	14	11,69	13,57	16
3	11,93	12,60	6	11,16	11,80	6
5	12,98	13,58	5	11,43	12,23	7
6	13,07	14,10	8	11,29	12,07	7
7	20,10	96,00	378	11,87	20,65	74
9	18,33	56,05	206	14,75	15,32	4
11	21,40	38,50	80	19,46	35,93	85
12	20,80	49,40	138	19,09	47,62	149

HORIZON	Mg <sup>++</sup>		
	TUCKER	ACETATE	δ %
1	14,70	15,50	5
3	16,30	17,15	5
5	23,53	26,98	15
6	24,51	26,00	6
7	24,33	25,30	4
9	27,30	28,25	3
11	28,57	33,45	17
12	23,70	29,30	24

HORIZON	Na <sup>+</sup>			Na <sup>+</sup> - Cl <sup>-</sup> ACETATE
	TUCKER	ACETATE	δ %	
1	0,65	0,68	5	0,68
3	4,06	4,24	4	3,32
5	8,37	8,71	4	5,00
6	8,80	8,86	1	5,10
7	7,88	8,12	3	4,97
9	9,12	9,34	2	6,22
11	8,83	9,05	2	6,48
12	8,06	7,86	-2	6,08

## EXTRACTION DES BASES ECHANGEABLES

### A - SUR SOL NON TRAITE (BRUT)

La méthode habituellement utilisée (méthode à l'acétate d'ammonium) ne convient pas du tout lorsque l'on est en présence de gypse ou de calcaire, en effet la solubilité du carbonate de calcium et du sulfate de calcium est plus grande dans l'acétate d'ammonium que dans l'eau.

Tucker en 1954 a établi une comparaison de la solubilité de ces sels dans l'eau, l'acétate d'ammonium et le chlorure d'ammonium dans l'éthanol à 60°. Cf. tableau III.

La figure 4 nous permet d'analyser les résultats. Il apparaît clairement que l'acétate d'ammonium dissout des quantités importantes de gypse dans les horizons 7 et 9 (respectivement 75 et 40 m mole eq %) et de carbonates dans les horizons de profondeur 11 et 12 (les carbonates sont difficilement dosable dans la solution d'acétate.

Si l'on considère qu'il n'y a que du gypse dans le sol, On peut apprécier une valeur de calcium "échangeable" en retranchant les sulfates du calcium.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont alors plus proches (jusqu'aux horizons carbonatés pour lesquels la méthode Tucker dissout moins de carbonates). Notons la présence d'un pic au niveau 7 (horizon le plus riche en gypse > 100 m mole eq %).

Les résultats de magnésium sont proches quant aux résultats de sodium ils sont très voisins.

Si l'on considère que nous sommes uniquement en présence de chlorure de sodium (ce qui semble être démontré dans les extraits éthanol et glycol éthanol 1/9) on peut apprécier le sodium échangeable en déduisant les chlorures du sodium (ce qui évidemment n'est possible que dans l'extrait acétate.

Dans le tableau IV, la valeur  

$$S \% = (valeur\ acétate - valeur\ Tucker) / valeur\ Tucker$$
nous permet de comparer les deux méthodes .

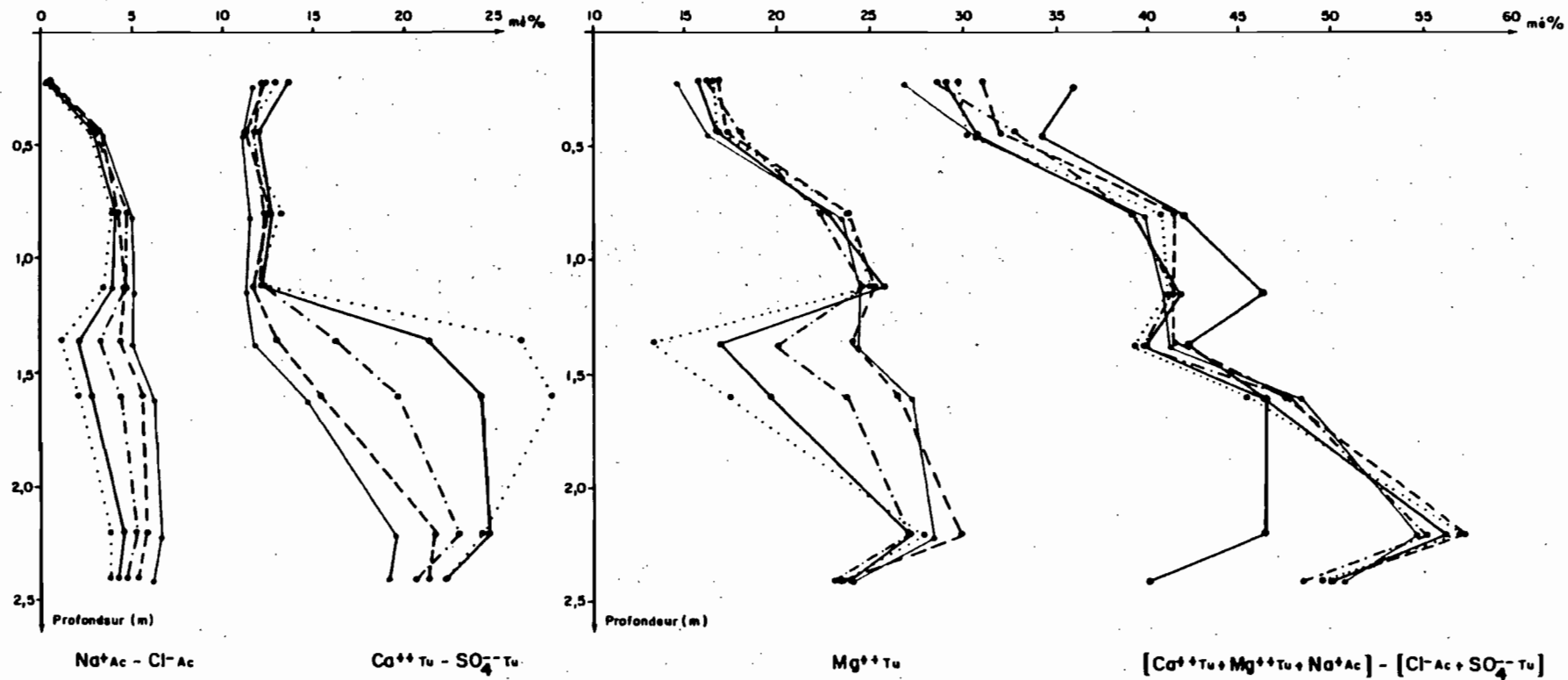
Dans le cas de la différence Ca-SO<sub>4</sub>, cet écart est élevé pour l'horizon humifère (nous avons remarqué une plus grande dissolution de la matière organique par l'acétate d'ammonium que par le chlorure d'ammonium en milieu alcoolique, l'excès de calcium semblerait provenir du complexe calco-humique) mais reste constant, aux environs de 7 %, jusqu'aux horizons gypseux pour lesquels  $\delta$  atteint 74 % dans l'horizon très riche en gypse. Le gypse n'a pas été totalement dissout dans l'horizon 7 puisqu'il a été extrait 75 m mole eq % de SO<sub>4</sub> alors que la concentration du sulfate dans le sol est de 106 m mole eq %. Dans l'horizon 9 le gypse a été totalement dissout la concentration du sulfate dans le sol est de 40 m mole eq %, pour cet horizon  $\delta$  est de 4 %. La valeur de  $\delta$  s'accroît de nouveau de façon importante dans les horizons carbonatés. (ceci est lié à une plus grande dissolution du carbonate dans l'acétate que dans le réactif de Tucker, Cf. le tableau III des solubilités du carbonate de calcium).

Pour le magnésium, l'écart reste faible ( $\approx$  5 %) et croît dans les horizons carbonatés. On note une valeur plus élevée pour l'horizon 5 (encore inexplicée).

Les écarts calculés pour le sodium sont très faibles (3 % en moyenne).

Fig. 5 CALCIUM, MAGNÉSIUM ET SODIUM ÉCHANGEABLE SUR SOL BRUT ET APRÈS EXTRACTIONS DES SELS SOLUBLES

- Sol brut
- - -●- - - Après extraction des sels  $\Delta$  in pâte saturée
- · - · - · - · - · Après extraction des sels ou 1/2
- Après extraction des sels ou 1/5
- · · · · ● · · · · · Après extraction des sels ou 1/10
- Capacité d'échange Cationique



## B - APRES EXTRACTION DES SELS PAR L'EAU

Nous avons ensuite procédé à l'extraction des bases échangeables sur les sols après extraction des sels par l'eau, à différents rapports, en appliquant les méthodes utilisées précédemment.

La figure 5 nous permet d'apprécier, l'influence du rapport sol/eau pour l'extraction des sels dans la détermination du complexe échangeable.

### - sodium

Le taux de sodium "échangeable" décroît avec le rapport d'extraction (sol/eau) des sels, le phénomène est accentué dans les horizons à gypses.

### - calcium

La réaction est l'inverse de celle du sodium, on assiste à un accroissement du calcium "échangeable" alors que le rapport d'extraction des sels décroît. Cet accroissement du calcium "échangeable" est très amplifié au niveau des horizons à gypse, et est encore important dans les horizons carbonatés.

### - magnésium

Les teneurs en magnésium sont relativement voisines dans le profil à l'exception des horizons à gypses où elles décroissent, nous assistons à l'effet inverse du calcium.

Si l'on déduit de la somme des cations ( $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na}$ ), la somme des anions ( $\text{SO}_4 + \text{Cl}$ ), appelons ce résultat "Somme des bases échangeables", pour chaque horizon, cette Somme des bases est sensiblement la même quelque soit le rapport d'extraction des sels.

Il s'opère vraisemblablement des échanges entre le calcium issu du gypse dissous et le magnésium échangeable, le calcium prenant la place de ce dernier dans le complexe échangeable.

Nous savons tous que le calcium est généralement le cation le plus facilement fixé par les argiles. L'ordre préférentiel est le suivant  $\text{H}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$ .

Cette observation tend à expliquer pourquoi dans les extraits aqueux, les teneurs en sulfate sont beaucoup plus importantes que celles de calcium, et les teneurs en magnésium croissent alors que la dilution augmente.

Cet échange entre calcium et magnésium reste limité dans l'extrait saturé.

RAPPORT SOL/SOLUTION : 1/10

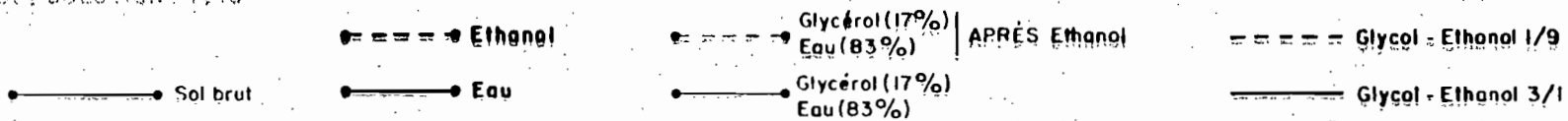


Fig 6  
CALCIUM, MAGNÉSIUM ET SODIUM ÉCHANGEABLE SUR SOL BRUT APRÈS EXTRACTION DES SELS SOLUBLES PAR DIFFÉRENTES SOLUTIONS

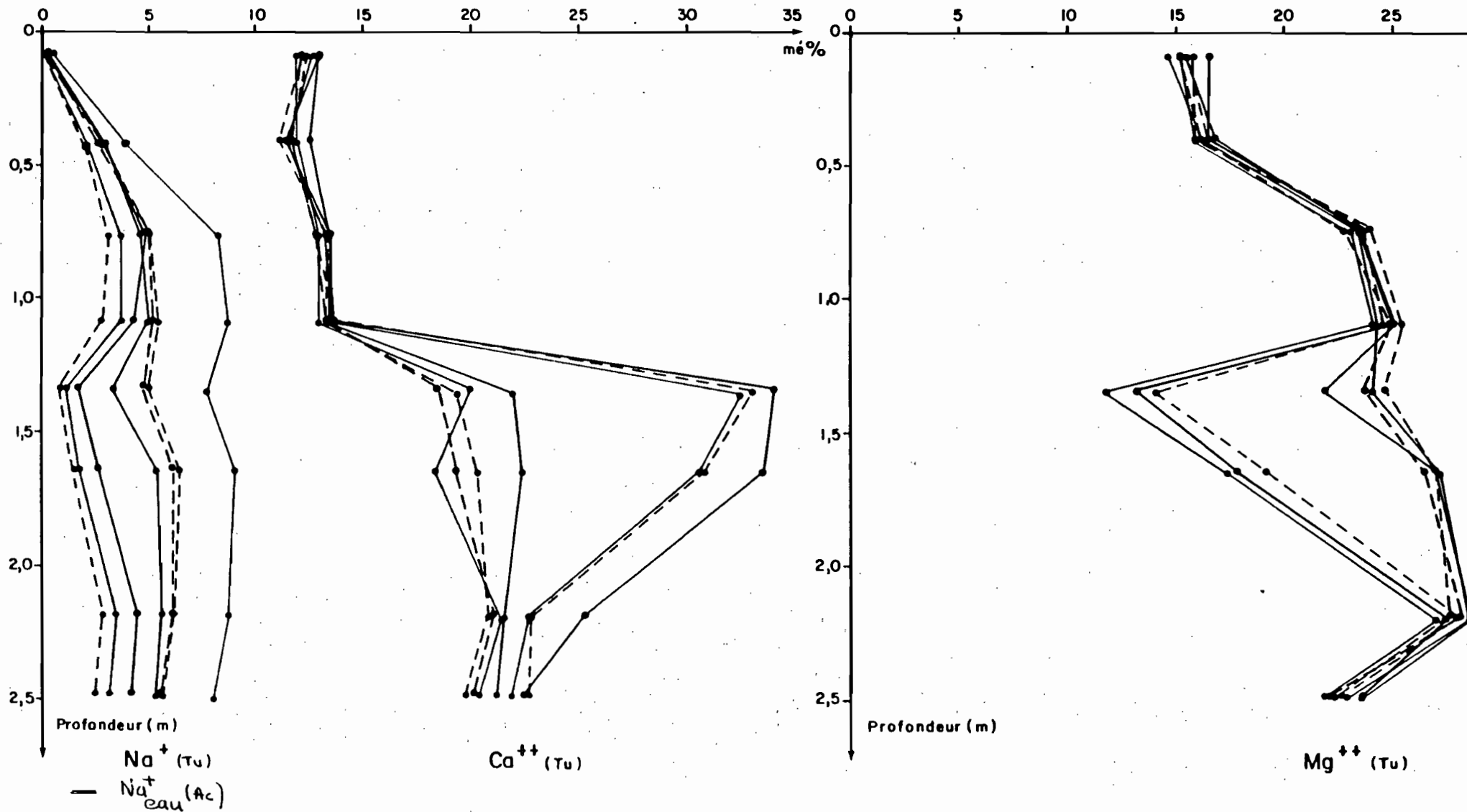
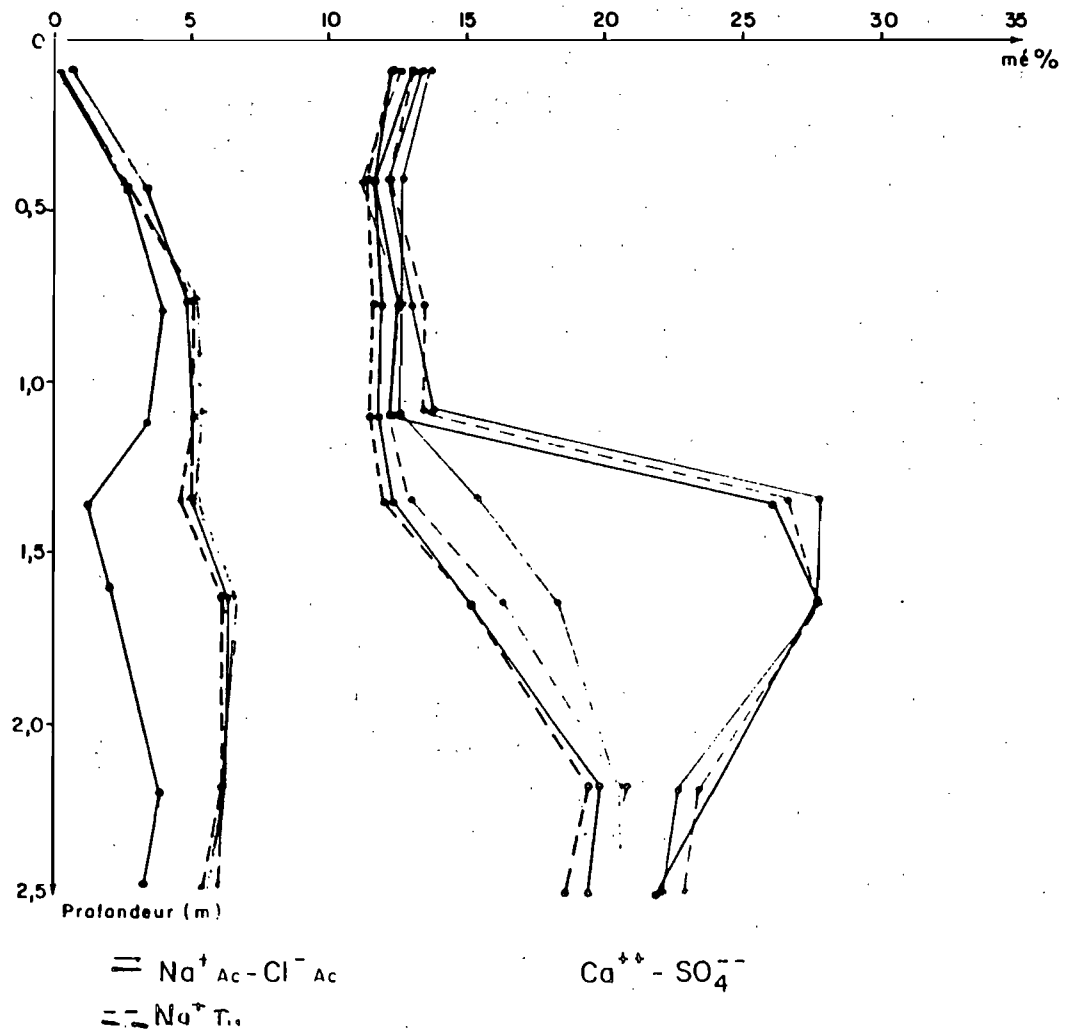


Fig. 7

CALCIUM ET SODIUM ÉCHANGEABLE APRÈS SOUSTRACTION DES ANIONS CORRESPONDANTS SUR SOL BRUT ET  
 ET APRÈS EXTRACTION DES SELS SOLUBLES PAR DIFFÉRENTES SOLUTIONS.





### C - APRES EXTRACTION DES SELS PAR LES SOLVANTS ORGANIQUES

L'extraction des bases échangeables après extraction des sels par différents solvants, dans un même rapport sol solution 1/10, nous fournit les éléments de réponse quant aux réactifs à utiliser pour déterminer dans un sol gypseux les sels et les bases échangeables.

La figure 6 nous permet d'apprécier l'action des différents réactifs organiques sur le complexe échangeable. L'éthanol et les deux solutions éthanol-glycol ont peu d'effet. (rappelons que ces solutions ne dissolvent pas, ou très peu les sulfates).

Dans la figure 7 nous avons tracé les courbes du sodium échangeable :

Na-Cl - sur sol brut, (méthode à l'acétate) et sur sol après extraction des sels par l'eau (extraction par l'acétate d'ammonium).

Na - après extraction des sels par l'éthanol et la solution de glycol éthanol 1/9 (ces deux courbes se retrouvent avec celles des autres réactifs organiques dans la figure précédente : fig. 6).

Les courbes de l'éthanol, glycol éthanol 1/9, et sol brut (Na-Cl méthode acétate) se chevauchent ; sauf pour les deux premiers horizons, la méthode à l'acétate nous donne des valeurs légèrement supérieures (respectivement 0,35 et 0,50 me%).

De même pour le calcium, nous avons tracés les courbes de calcium "échangeable" (Ca-SO<sub>4</sub>) selon la méthode Tucker pour le sol brut et après extraction des sels.

Les courbes pour le sol brut, et après traitement à l'éthanol sont très voisines. Les valeurs de calcium "échangeable" après traitement par la solution glycol éthanol 1/9 sont supérieures de 5 % en moyenne par rapport aux valeurs obtenues sur sol brut ou après traitement à l'éthanol.

**En résumé :**

- 1) Tous les chlorures sont extraits par l'eau quelque soit la dilution.
- 2) Tous les chlorures sont extraits quelque soit l'agent d'extraction, pour un rapport sol solution 1/10.
- 3) L'éthanol à 70 % donne la meilleure balance Na-Cl.
- 4) La solution de chlorure d'ammonium 1 mole/l dans l'éthanol à 60 % dissout de faibles quantités de sulfate et de carbonate de calcium et très peu de sulfate de magnésium. Les sulfates pouvant être dosés dans l'extrait de bases, il est possible de déterminer le calcium "échangeable" par différence Ca-SO<sub>4</sub>, dans les sols ne contenant pas de carbonates.
- 5) La dissolution du gypse par l'eau favorise les échanges entre le calcium en solution et le magnésium du complexe absorbant.
- 6) En appliquant la méthode Tucker on obtient des valeurs très voisines du calcium "échangeable" à partir du sol brut ou après extraction des sels par l'éthanol à 70 % et la solution de glycol éthanol 1/9. Les résultats sur sol brut ou après traitement à l'éthanol sont semblables.
- 7) Les sodium échangeables (méthode Tucker) sont semblables pour les sols après extractions des sels par l'éthanol, par la solution du glycol éthanol 1/9 et le sodium "échangeable" (Na-Cl) sur sol brut extrait par l'acétate d'ammonium.

## CONCLUSION

### - Extraction des sels :

L'éthanol ou la solution glycol éthanol 1/9 extraient l'ensemble des sels à l'exception du gypse et du calcaire. Ces solutions génèrent peut d'échange entre les cations dissous et le complexe absorbant. L'éthanol sera préférable à la solution glycol éthanol 1/9 car il est d'un usage plus aisé et peut s'éliminer facilement par séchage à l'air.

### - Extraction des bases échangeables :

La solution de chlorure d'ammonium 1 mole/l dans l'éthanol à 60 %, à pH 7,0 dissout peu de gypse et de carbonate de calcium. La quantité de gypse dissout peut être mesurée par le dosage du sulfate dans l'extrait. Cette solution ne permet pas de doser les chlorures, il est donc nécessaire d'effectuer préalablement une extraction des sels pour éliminer les chlorures.

Nous pouvons donc, effectuer, sur une seule prise d'échantillon, l'extraction des sels par l'éthanol à 70 % puis l'extraction des bases échangeables par le réactif de Tucker à pH 7,0, immédiatement suivie par l'extraction de la capacité d'échange (déplacement de l'ammonium fixé) par une solution de nitrate de calcium 0,25 mole/l et de potassium 1,5 mole/l.

Nous pouvons ainsi avoir une idée plus juste des sels et du complexe échangeable en minimisant la dissolution du gypse et du carbonate de calcium et en évitant les phénomènes d'hydrolyses qui apparaissent avec l'utilisation des solutions aqueuses.



**COMPTE RENDU DE LA TABLE RONDE  
SUR L'INFORMATIQUE DANS LES LABORATOIRES**

**par Dominique RAMBAUD, Vice-Président CS7**

Cette table ronde, qui a permis de faire le point sur l'état d'avancement de la réflexion du Groupe de Travail "L'Informatique dans les Laboratoires MTEIS-CS7", a été animée par J.L. DUPREY, C. MULLON, P. RENAUD, F. SONDAG.

Jean-Louis DUPREY introduit le débat et fait part de la diffusion d'un questionnaire aux ressortissants de la CS7 et chefs de laboratoires. Ce questionnaire s'articule dans trois directions :

1) Quelles sont les tâches informatisables dans un laboratoire et quelles sont celles que vous souhaitez voir informatisées ? Il s'agit de :

- . traitement de la liste d'échantillons (réception) et des demandes d'analyses,
- . l'établissement en clair de ces demandes,
- . l'inscription dans un tableau récapitulatif (fichiers),
- . le plan de charge du laboratoire (avec réponse à la demande reçue par la fourniture d'un devis avec les délais),
- . saisie des données après l'exécution des analyses,
- . le calcul des données analytiques (facteurs d'erreur, statistiques, etc),
- . tableaux récapitulatifs,
- . établissement des factures des différentes prestations fournies,
- . gestion budgétaire des dossiers,
- . rédaction des rapports d'activités (trimestriels, annuels).

2) Quels sont les équipements informatiques nécessaires au regard de ces besoins ?

- . la plupart des laboratoires sont équipés d'un micro-ordinateur ;
- . ceux qui ont répondu au questionnaire ont reçu une documentation et une information détaillée.

3) Quelle est la formation nécessaire pour la mise en oeuvre de l'informatique dans les laboratoires ?

Elle pourra être assurée par le LIA de Bondy et par divers stages spécialisés.

En conclusion de cette introduction préliminaire, J.L. DUPREY pose la question : qu'attendent les agents ici présents de l'outil informatique dans les laboratoires, et les outils développés en ce moment sont-ils adéquats ?

P. SECHET recommande de prendre le problème à bras-le-corps : dès l'entrée des échantillons dans le laboratoire, il faut avoir une vision d'ensemble et traiter les analyses de A jusqu'à Z. J. PETARD (Nouméa) fait part des problèmes d'informations et expose son expérience de l'application du logiciel PARADOXE. C. PAYCHENG signale que la présence de VSN (à Nouméa et à Dakar) diplômés en informatique permet de faciliter la tâche des chefs de laboratoires.

Comme exemple d'application directe, F. SONDAG relate les essais de branchements de la pesée de l'échantillon sur un micro-ordinateur, ce qui améliore beaucoup la justesse de ce travail. J. GAUTHEROU aborde la question de la gestion :

- . gestion comptable du laboratoire et gestion comptable du Centre,
- . nécessité de posséder de bons logiciels de calcul et d'établissement de graphiques et courbes,
- . qualité des analyses : traitements statistiques,
- . valorisation des techniques analytiques et des résultats.

Cette première partie de la table ronde est marquée par divers échanges et exposés d'expériences faites dans différents Centres : c'est, en fait, la question des entrées et des sorties qui sera plus facilement résolue si les demandeurs et utilisateurs sont également équipés de

matériel informatique qui leur permettra d'exploiter au mieux leurs résultats. Il convient de ne pas avoir à re-saisir les données déjà sur disquettes, et donc trouver des systèmes à données transférables directement.

C. MULLON, Responsable du Laboratoire d'Informatique Appliquée du Centre ORSTOM de BONDY, expose ensuite, en deuxième partie de cette table ronde, les différentes fonctions informatiques :

- |  |   |             |
|--|---|-------------|
| 1) Gestion des dossiers (à partir des échantillons), | } | routine     |
| 2) Instrumentation (acquisition des demandes)        |   |             |
| 3) Calcul scientifique,                              | } | non-routine |
| 4) Editions, traitements de textes,                  |   |             |
| 5) Communication                                     |   |             |

C. MULLON propose que l'on envisage chacune de ces fonctions : sont-elles intégrales ? Quel est leur degré de dépendance ? Peut-on dégager les interfaçages entre les différentes fonctions ?

P. RENAUD, Chef de la Mission Technique Informatique (M.T.I.), dégage la position de cette Mission par rapport aux questions soulevées jusque-là et les priorités qu'il met en avant :

- la communication grâce au R.I.O. (Réseau Informatique ORSTOM),
- pas de recommandation particulière pour les traitements de textes,
- calculs scientifiques :
  - . pour la micro-informatique : pas de recommandation de la M.T.I.,
  - . pour la mini-informatique : emploi de SUN accompagné d'une politique logicielle ;
- instrumentation : pas de recommandation spéciale de la M.T.I. puisque les choses sont pratiquement opérationnelles,
- gestion des données : exemple du logiciel MIDAS utilisable sur un micro-PC, et de bases de données relationnelles.

J.L. DUPREY estime que l'on peut débattre de ce qui vient d'être exposé par C. MULLON et P. RENAUD :

Problème de la communication des résultats : le stockage des résultats d'analyses est très difficile : faut-il constituer spécialement une base de données ? Il ne faut pas limiter le débat à cela car c'est quasiment insurmontable.

B. DENIS signale l'existence d'une base de données pédologiques qui regroupe quelques 2.000 profils différents (de tous types de sols).

La difficultés réside plus dans le transfert de cette base dans les Centres ORSTOM. Le problème n'est pas dans l'existence ou non d'une base de données, mais plutôt dans la communication des résultats. De même, au niveau de la gestion, y a-t-il des développements reproductibles ?

F. SONDAG expose l'utilisation qu'il mène depuis quelques temps du logiciel MIDAS, élaboré par M. PANSU à partir du Turbo-Pascal. Ce logiciel est utilisable sur PC compatible et est utilisé au Laboratoire de BONDY pour traiter les questions suivantes :

- gestion de divers dossiers analytiques,
- mais pas de gestion de commandes ;
- il est articulé autour d'un menu principal avec une série d'options :

Gestion de bibliothèques : - dossiers analytiques  
- variables analytiques

Gestion des dossiers analytiques (création de dossiers)

Travail de laboratoire : - échantillons  
- interfaçage avec instruments  
- facteurs de dilution  
- prise d'essai

L'état des activités : suivi et bilan

Calculs de laboratoire : rapports C/N, sommes totales, écart-type, facturation, etc.

Opérations sur les fichiers : gérer les résultats, exporter les données, etc.

Avec ce logiciel, on peut exporter des données, mais on ne peut pas en importer : pour cela, il est nécessaire de créer un fichier. On peut aussi établir des courbes d'étalonnages.



La question est posée sur la création de MIDAS pour des problèmes habituels du Centre de BONDY : il est bien adapté par exemple aux équipements non informatisés avec signal analogique.

Il faut noter, avec MIDAS, les informations colonne par colonne et non ligne par ligne. MIDAS constitue dans ce domaine une solution "minimale". L'option "maximale" serait l'utilisation d'un réseau (comme au GERDAT/CIRAD).

J.L. DUPREY propose que le logiciel MIDAS soit mis à l'essai dans les laboratoires Outre-Mer et qu'il soit évalué en fonction de ce qui est mis en place dans ces laboratoires (différents types d'analyses, méthodes et instrumentations) et on pourrait faire le point dans un an, et peut-être même plus tôt si des conclusions précises se dégagent.

Mais il convient de prendre en compte le coût et le temps nécessaires à l'amélioration de ce logiciel.

P. RENAUD constate que ce produit n'est pas cher en soi, que son auteur est de l'ORSTOM, que c'est un excellent logiciel : il faut donc le prendre comme support de façon à nous permettre d'aller plus loin dans la réflexion sur l'informatisation des laboratoires.

Cet avis est adopté et cela permettra à ceux qui ne sont pas encore informatisés de faire un essai dans cette voie. On ne prend pas toutefois une option d'intégration totale : cela reste au stade de l'option individuelle. On le diffusera ou le rediffusera dans les Centres de Nouméa, Cayenne, Dakar, Montpellier et Bondy, puis à Lomé et Brazzaville dès qu'ils seront équipés, ainsi que Caracas, Quito et Fort-de-France. Cette initiative sera annoncée au Directeur de la Collection Logor (M. DEJARDIN), et la centralisation se fera auprès de M. PANSU après recueil des informations par M. LARVY-DELARIVIERE. Il faut noter aussi la possibilité d'utiliser le R.I.O. de la M.T.I. Toutefois, C. MULLON constate que MIDAS ne correspond qu'à la première fonction informatique citée ci-dessus : le logiciel de l'avenir sera plutôt un logiciel de communication, par exemple une association MIDAS avec R.I.O.

D. RAMBAUD



## HYGIENE ET SECURITE DU TRAVAIL

une activité qui concerne surtout les Laboratoires.

D. RAMBAUD, Inspecteur Hygiène et Sécurité  
du Travail à l'ORSTOM.

L'Inspection d'Hygiène et Sécurité du Travail a été mise en place à l'ORSTOM conformément aux Décrets 82.453 du 28 mai 1982 et 84.1029 du 23 Novembre 1984, relatifs à l'Hygiène et la Sécurité du Travail ainsi qu'à la Prévention Médicale dans la Fonction Publique.

Relevant directement du Secrétaire Général de l'ORSTOM, l'Inspecteur d'Hygiène et de Sécurité nommé par Arrêté du Ministère de la Recherche et du Ministère de la Coopération le 5 Mars 1984 (J.O. du 21 Mars 1984) exerce pour l'Institut les attributions prévues au deuxième alinéa de l'article 5 du Décret N°82.453. En application de ce texte, l'Instruction Générale pour l'Hygiène, la Sécurité et la Médecine de Prévention a été adoptée en Comité Technique Paritaire Central en Décembre 1987 et signée par le Directeur Général de l'ORSTOM le 25 Janvier 1988.

En dehors de ce côté juridique et réglementaire qu'il était bon de rappeler, il est nécessaire (et ces Journées-Laboratoires en constituent une bonne occasion) de mener une réflexion dans ce domaine et de se poser la question : "le message Prévention des Risques Professionnels est-il reconnu à l'ORSTOM à sa juste valeur ? -".

Certains d'entre nous regrettent - et le déplorent - que la Prévention ne soit pas évaluée comme il le faudrait : c'est là une minorité malheureusement. D'autres, et c'est le plus grand nombre, ignorent superbement tout ce qui peut leur être dit ou transmis dans ce domaine.

Quelle que soit l'attitude de chacun d'entre nous, éminemment variable suivant son activité propre, son affectation, sa discipline scientifique, il semble opportun de rappeler les principes essentiels que doit comporter un plan de Prévention. Les fondations en sont essentiellement la faisabilité, la crédibilité et l'efficacité.

Quels sont donc ces règles et ces principes qui, justement appliqués et admis, constituent les pierres angulaires de notre édifice "Plan de Prévention des Risques Professionnels ?".

En voilà une liste, bien entendu non exhaustive :

- Un engagement manifeste de la Direction en faveur de la Prévention : que ce soit au niveau de la Direction Générale ou plus immédiatement et concrètement surtout au niveau des Directeurs des Centres et Chefs de Mission. Si la Prévention est d'abord - chacun en convient - la préservation de l'intégrité physique des agents, elle constitue pour l'ORSTOM une priorité évidente. Si l'on tient compte du fait que les charges salariales de l'Institut constituent 65 % des dépenses de l'Organisme, la protection des personnels et les mesures préventives en milieu de travail doivent constituer un enjeu principal et être acceptés et compris par tous.
- Une Politique de Prévention claire et bien définie, tenant compte de la continuelle mobilité des personnels, des programmes scientifiques, des zones géographiques et climatiques d'intervention.
- Une Prévention relevant de la responsabilité de la ligne hiérarchique : faut-il rappeler l'Instruction Générale pour l'Hygiène et la Sécurité du Travail et la Médecine de Prévention mise en application dans l'Institut au début de l'année 1988, après avoir été acceptée par le Comité Technique Paritaire Central de l'ORSTOM. Le texte pris en application du Décret 82.453 du 28 Mai 1982 définit l'organisation de la Prévention, mais aussi précise les responsabilités à chaque niveau hiérarchique.
- Des animateurs de Sécurité compétents et motivés, nommés par les Directeurs de Centre et possédant, si possible, une formation scientifique et technique en relation avec les risques professionnels rencontrés plus fréquemment dans leur lieu d'affectation. Une formation spécifique à la sécurité du travail à l'ORSTOM leur est assurée : actuellement trente animateurs de Sécurité sont en fonction dans les Centres et Missions, et on peut estimer que soixante dix agents ont suivi les stages de formation durant ces dernières années.
- Des règles de Prévention adaptées et bien comprises : c'est là le fruit de la collaboration de l'action des Directeurs de Centre et des animateurs de Sécurité. La multiplicité des situations de travail donc des risques potentiels conduit inévitablement à appliquer localement et au quotidien une Prévention considérée comme un fait admis et accompli, que nul ne songe plus à contester et que nul ne ressent plus comme une contrainte.
- Des techniques de mesure des performances en matière de Prévention, c'est-à-dire une évaluation au temps t de l'état des installations des matériels, des bâtiments etc... et l'appréciation dans le temps de cet état (voir par exemple, l'enquête menée dans les Centres ORSTOM sur les installations électriques Basse Tension et Très Basse Tension).

- **Des cibles et des objectifs réalistes** : autrement dit agir sur ce qui peut changer rapidement et apporter de suite une amélioration à la situation de risque. De petites améliorations ponctuelles dans les conditions de travail et dans l'élimination de facteurs potentiels de risque ne s'accompagnent pas toujours de "coûts" importants ni sur un plan financier, ni dans la gêne qu'un changement d'habitude peut introduire pour l'opérateur.

- **Des vérifications des règles et des pratiques de sécurité** : encore faut-il garder la "tête froide" en la matière et puiser dans le vivier de la réglementation ce qui nous concerne. Sait-on que plus de 700 lois, décrets, arrêtés et textes réglementaires régissent l'hygiène et la sécurité du travail ? A ceux-ci, pour être plus complet dans le domaine de la prévention professionnelle il convient d'ajouter les réglementations spécifiques à la sécurité du public, l'environnement, les transports des matières dangereuses, l'élimination des déchets (produits radioactifs, solvants organiques etc.). Et chaque année, près d'une centaine de textes réglementaires dans le domaine de la prévention viennent s'ajouter ou se substituer aux textes existants ...

- **Une recherche constante de l'optimisation des coûts** : voilà la zone d'interférence privilégiée entre les Chargés de Prévention des Risques Professionnels et le Service des Affaires Immobilières et Economiques de l'ORSTOM (dont le Responsable est également Président du Comité Central d'Hygiène et de Sécurité du Travail). Car qui dit protection des personnels, dit aussi corrélativement protection tout aussi indispensable de l'outil de travail (équipements scientifiques ou non) ainsi que des biens mobiliers et immobiliers.

- **Une formation à la Prévention efficace et continue** : d'abord, comme il a été dit plus haut, des animateurs de sécurité dont la nomination à ce poste constitue une affectation de service pour le temps nécessaire à l'exercice de ces responsabilités. Mais encore formation et sensibilisation permanente de l'ensemble du personnel à l'aide de matériel pédagogique approprié : documents, revues, affiches, et aussi le Bulletin ORSTOM "Prévention des Risques Professionnels" paraissant tous les deux mois.

- **Une analyse approfondie et un suivi des accidents et incidents** pouvant être menés au niveau de chaque Centre, avec un éventuel bilan des accidents du travail au niveau de l'Institut en collaboration avec le Médecin de Prévention de l'ORSTOM (quand l'information correspondante peut être accessible).

- Enfin et cela peut résumer tous ces principes de mise en oeuvre d'un Plan de Prévention : une motivation permanente et sans cesse réanimée et une communication efficace parce que bien conçue et réfléchie par les uns pour être bien comprise et acceptée par les autres.

Ainsi défini à partir de ces principes, le plan de Prévention doit pouvoir se fonder sur la faisabilité (pour la hiérarchie), la crédibilité (pour les agents concernés dans leur situation et conditions de travail), et l'efficacité (pour l'ensemble de l'Institut en harmonie avec les autres objectifs mis en oeuvre).



**APPLICATION DES METHODES DE FRACTIONNEMENT GRANULOMETRIQUE  
A L'ETUDE DES MATIERES ORGANIQUES DES SOLS**

**Communication présentée aux "Journées-Laboratoires" de l'ORSTOM  
(Montpellier, 19-21 septembre 1989)**

par

**C. FELLER (\*), G. BURTIN (\*\*), B. GERARD (\*\*), et J. BALESDENT (\*\*\*)**

(\*) ORSTOM c/o CPB-CNRS, BP 5, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, Cédex.

(\*\*) CPB-CNRS, (LP 6831 associé à Univ. Nancy-1), BP 5, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, Cédex.

(\*\*\*) INRA, Dpt Science du Sol, Route de St-Cyr, 78000 Versailles.

**Résumé détaillé**

A partir d'exemples de situations agro-pédologiques tropicales il est mis en évidence l'intérêt, pour l'étude de la matière organique des sols, de fractionnements physiques (granulométrie et/ou densimétrie) préalablement à toute extraction chimique.

En effet, dans ces cas, de simples fractionnements granulométriques des sols sous eau (avec ou sans traitements ultra-sons préalables, selon les types de sols) permettent déjà la séparation, en première approximation, de trois grands types de fractions organiques ou organo-minérales :

- des fractions végétales figurées : débris végétaux à divers degrés de décomposition, de tailles  $> 50 \mu\text{m}$ , associés aux sables, à rapport C/N généralement supérieur à 15 ;

- un complexe organo-limoneux : mélange de débris végétaux et fongiques, de limons et de micro-agrégats organo-minéraux, de taille  $2-50 \mu\text{m}$ , à rapport C/N compris généralement entre 11 et 15 ;

- une fraction organo-argileuse ( $0-2 \mu\text{m}$ ) à matières organiques amorphes (très peu reconnaissables) intimement associées aux colloïdes minéraux et à rapport C/N généralement compris entre 7 et 10.

La qualité du fractionnement granulométrique réside dans la possibilité de désagréger et disperser au mieux les particules de sol en limitant au maximum la solubilisation et l'altération des différentes fractions organiques ou organo-minérales.

Ceci nous a donc conduit à deux directions de recherches méthodologiques que l'on peut résumer ainsi :

- effet de différents agents physiques (US, temps d'agitation) sur l'"altération" des résidus végétaux ;

- effet de différents agents physiques, chimiques ou physico-chimiques sur la dispersion des particules argileuses (0-2  $\mu$ m).

On compare, ainsi divers traitements combinant, ou non, l'action d'ultra-sons (US) avec billes (B), de Résine-Na (R), d'hexamétaphosphate de sodium (Hexa), de chlorure de sodium (NaCl), d'élévation de pH (soude q.s.p. pour amener la suspension de sol à pH10) (traitement pH10).

A l'exception de la première partie de l'étude (effets "US" et "temps d'agitation" sur les résidus végétaux), cette recherche méthodologique est menée sur l'horizon de surface d'un sol ferrallitique argileux (Martinique).

Il est ainsi montré que :

1°) il est fortement déconseillé d'appliquer les ultra-sons sur des fractions riches en débris végétaux (fractions > 50  $\mu$ m), ceux-ci étant alors artificiellement divisés en fraction plus fines (fig. 1). En conséquence, si l'application de l'ultra-sonication est nécessaire pour la dispersion des fractions limono-argileuses, celle-ci ne doit s'effectuer que sur les fractions inférieures à 50  $\mu$ m (ce qui fut le cas pour les méthodes citées au 3°) et non sur le sol total ;

2°) dans les sols à textures grossières (sableux à sablo-argileux) des temps d'agitation supérieurs à 6 h, et même parfois 2 h, conduisent à une division artificielle en fractions plus fines des résidus végétaux de tailles supérieures à 50  $\mu$ m (étude en cours, non commentée ici) ;

Les deux observations ci-dessus concernant la fragilité des résidus végétaux aux ultrasons et à l'agitation mettent en évidence la nécessité de précautions particulières dans le cas par exemple d'étude de traçages naturels ou artificiels à partir de débris végétaux marqués.



3°) parmi les méthodes de dispersion testées (B/US, NaCl/US, pH10/US, R, R/US), les méthodes avec Résine-Na (R ou R/US) paraissent particulièrement intéressantes (fig. 2) puisqu'elles conduisent à une bonne dispersion des argiles (0-2  $\mu\text{m}$ ) tout en maintenant le pH de la suspension à une valeur  $< 7,5$  et sans forte solubilisation de la matière organique (C soluble  $< 4\%$  C total sol). Toutefois, pour des raisons pratiques, et selon les sols étudiés, les objectifs de recherche et les coupures granulométriques envisagées (jusqu'à 50, 20, 2 ou 0,2  $\mu\text{m}$  ?), donc le niveau de dispersion souhaitée, les autres méthodes citées peuvent être aussi utilisées ;

4°) dans tous les cas, la désagrégation des fractions 20-50  $\mu\text{m}$  est correcte, et la matière organique associée à cette fraction a un caractère "végétal figuré" dominant (rapports C/N de 15 à 18 (fig. 3)). Elle se rapproche donc plus, par sa nature, des fractions organiques de tailles supérieures à 50  $\mu\text{m}$  que des fractions organo-argileuses (0-2  $\mu\text{m}$ ), alors que la fraction limoneuse (2-20  $\mu\text{m}$ ) est un mélange de matières organiques de natures diverses représentant de 20 à 30% du carbone total. Enfin, comme le montre la figure 4, la reproductibilité sur les bilans en carbone peut être considérée comme acceptable.

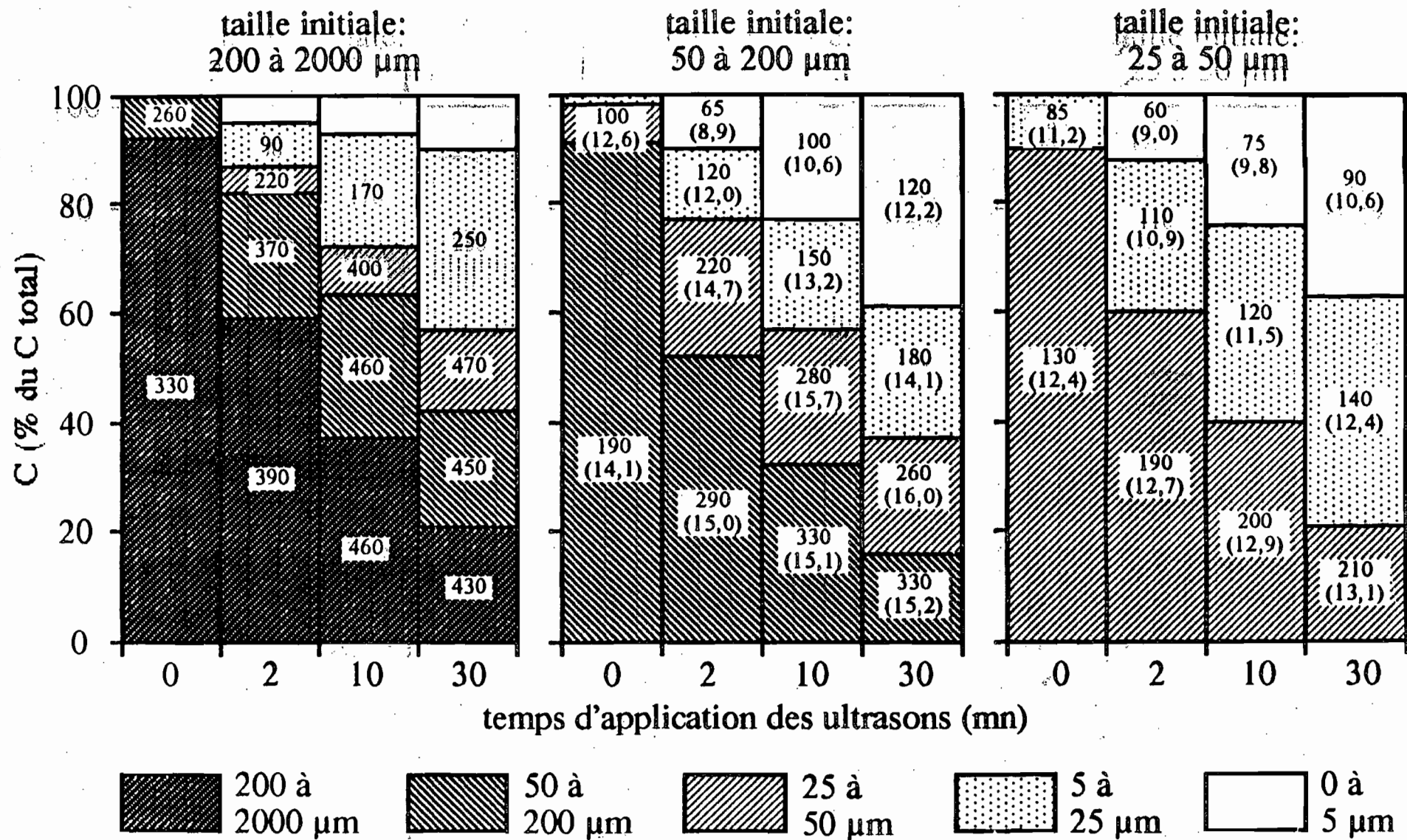
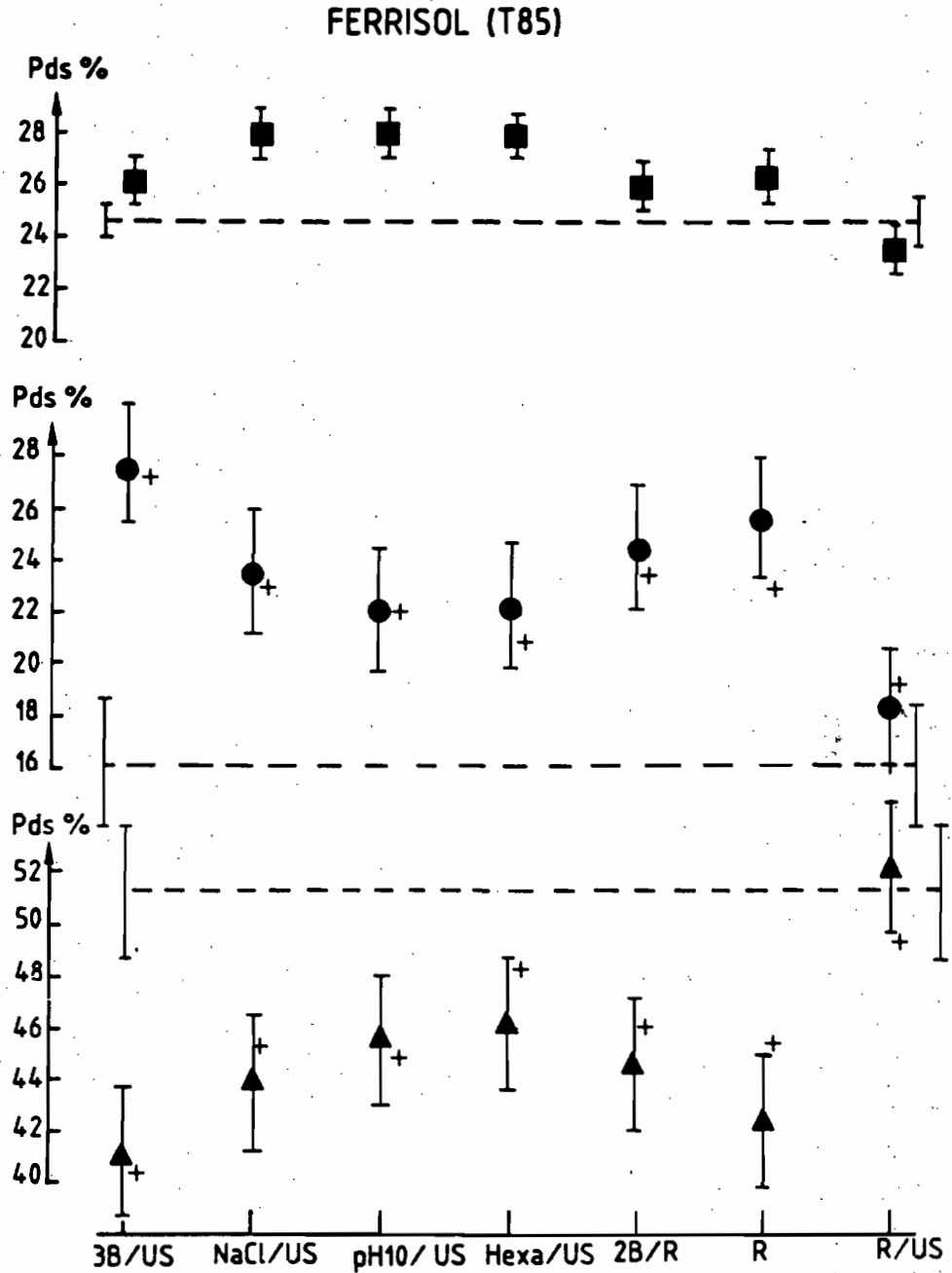


Fig. 1 - Effet du temps de sonification sur la division de débris végétaux grossiers isolés.  
 1er nombre: teneur en C (mg/g)    nombre entre parenthèses: rapport C/N

Fig. 2 - Granulométrie d'un sol ferrallitique argileux selon différentes méthodes.



- Fraction F 20-2000
- Fraction F 2-20
- ▲ Fraction F 0-2
- Analyse mécanique
- ┆ Ecart-type
- + Valeur "épauement"

Fig. 4 - Bilans Carbone

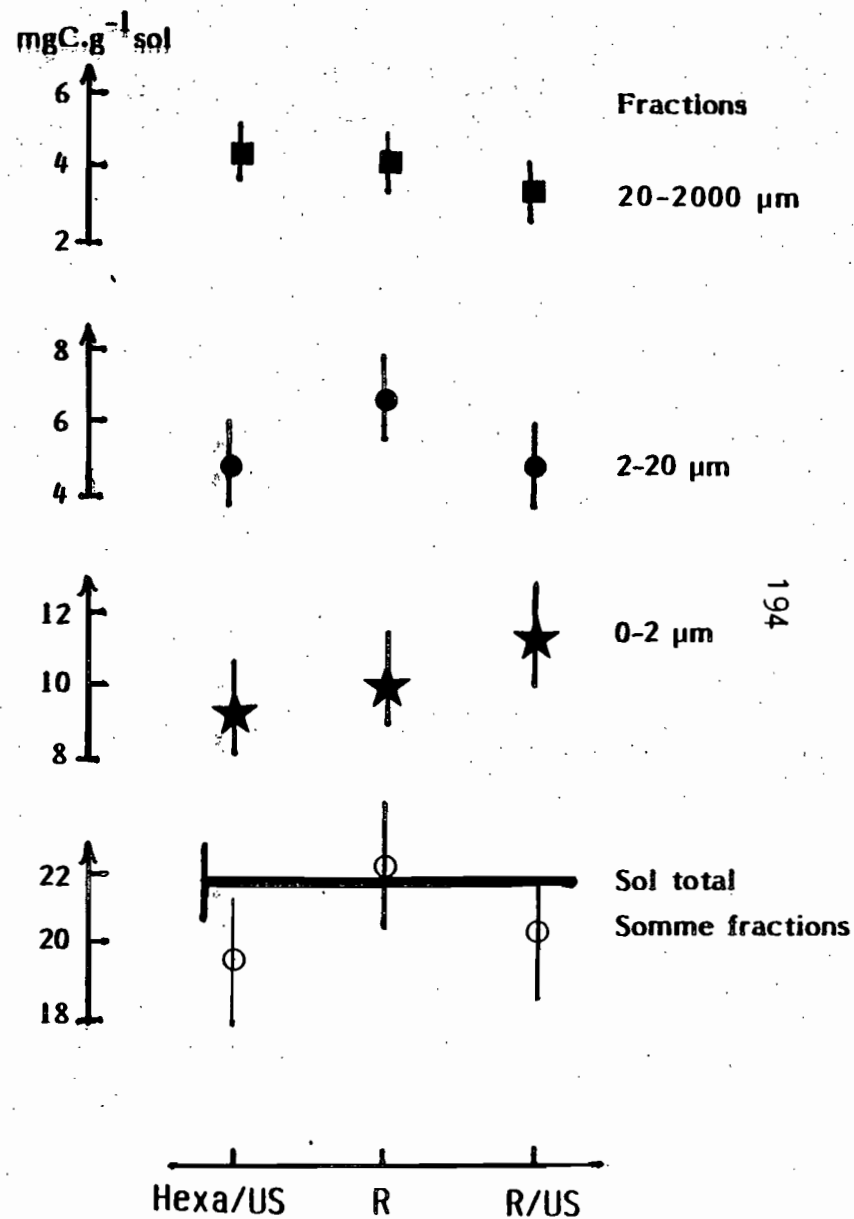
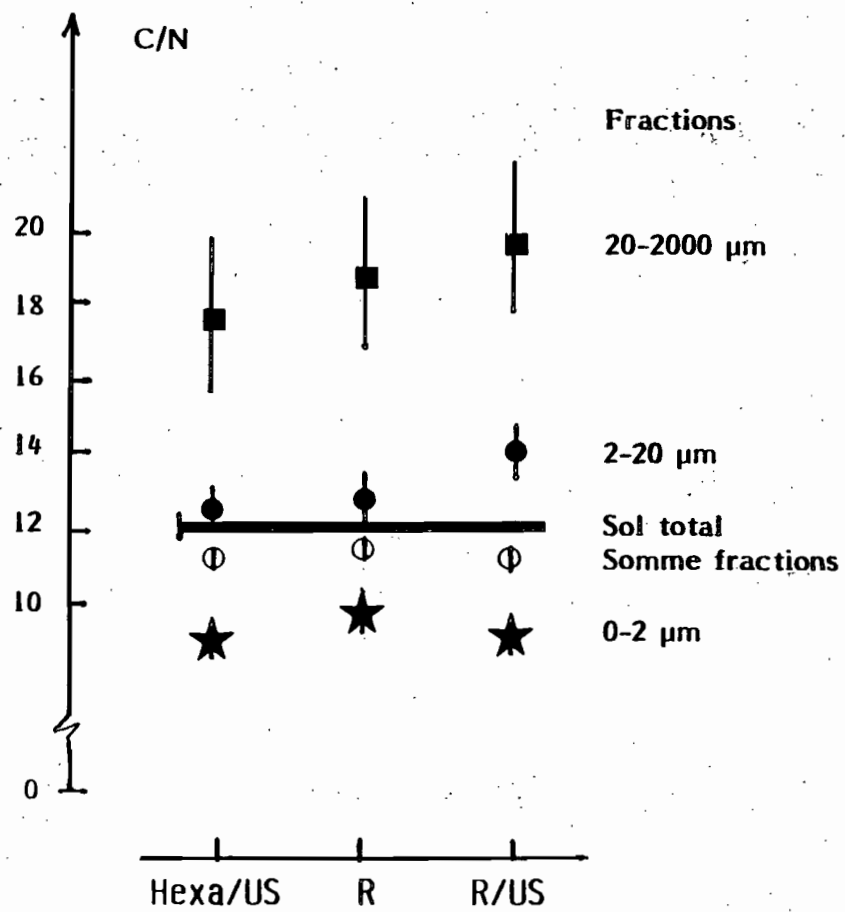


Fig. 3 - Rapports C/N des fractions



METHODOLOGIE DE REGENERATION DES RESINES ET  
 STANDARDISATION DES ULTRA-SONS  
 POUR L'ANALYSE ET LE FRACTIONNEMENT GRANULOMETRIQUE DES  
 SOLS

Communication présentée aux "journées - laboratoires" de l'ORSTOM  
 (Montpellier, 19-21 septembre 1989)

par

G. BURTIN \*

\* C.P.B. CNRS (LP 6831 associé à l'université-Nancy-1), BP 5, 54501  
 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex.

Résumé détaillé.

Des démarches aussi diverses que la caractérisation texturale et minéralogique des sols (ROUILLER et al. 1972 ; 1984 ; DELVAUX et al. 1988), l'étude de l'agrégation ( EDWARDS et BREMNER 1967 ; BARTOLI et al. 1988), ou le fractionnement physique de la matière organique (communication FELLER et al. de ces journées), font intervenir l'utilisation des résines et des ultra-sons pour assurer une désagrégation et une dispersion maximales, ou optimales du sol, compatibles avec les différents objectifs des recherches

Dans ces conditions, un certain nombre de problèmes méthodologiques se posent quant à l'utilisation des résines et des ultra-sons. Nous évoquerons, ici, brièvement, la résolution de quelques uns des problèmes, concernant la régénération des résines et l'utilisation standardisée des ultra-sons pour la dispersion des sols

1) LES RESINES.

La régénération des résines, utilisées le plus souvent sous forme Na, est délicate. En effet la régénération descendante (percolation ou encore co-courant) ou "per ascensum" (contre courant), n'est jamais totale. La proposition d'un dispositif de régénération, en lit fluidisé, prototype utilisé au CPB depuis 1972 (fig.1), permet d'éliminer les volumes de résines non régénérées, grâce à un brassage par les courants de convection et à un contact, donc un échange, plus rapide au niveau de chaque grain de résine. De même, au cours du lavage, cette méthode permet une plus large diffusion du produit régénérant prisonnier de la porosité des résines

2) LES ULTRA-SONS.

Afin d'utiliser dans des conditions optimales l'appareillage dont on dispose, il apparaît nécessaire de tester les points suivants :

-variabilité de l'énergie émise en fonction de la puissance affichée (index en volt). Ceci est dépendant de l'appareillage;

-choix de l'énergie et de son mode d'application afin d'obtenir un état de dispersion du sol, soit maximum, soit compatible avec les objectifs de l'étude.

Variabilité de l'énergie émise:

S'inspirant des travaux de NORTH (1976) l'énergie émise par la sonde est mesurée par calorimétrie. On constate (fig.2) que, pour un appareil à fréquence fixe (18 KHz) et à intensité variable (index en volt), la variabilité de l'énergie est élevée aux faibles voltages, mais le coefficient de variation n'est plus que de 2% au dessus de 130 volts. Cette valeur constitue le voltage minimum à afficher.

Mode d'application, énergie des US et dispersion des sols.

Divers essais ont montré que l'effet des US sur la dispersion des sols, est fonction de la distance entre l'extrémité de la sonde et le fond hémisphérique du récipient contenant la suspension sol/eau. Une distance de 0,5 à 2,5 cm est optimum pour assurer une bonne dispersion, et ce, indépendamment du temps d'ultrasonication (fig.3). Par ailleurs, la figure 4 met en évidence qu'une intensité minimum de 130 volts est nécessaire pour assurer une dispersion maximum de 2 sols (sol 1: sol brun sablo-limono-argileux, sol 2: pélosol). Dans les conditions opératoires ainsi définies (distance sonde/fond 1,5 cm, voltage 170, rapport sol/eau de 10g/200 ml), une étude statistique sur 15 répétitions indique que la reproductibilité de l'analyse granulométrique d'un sol, peut être considérée comme très bonne. ( fig. 5)

**BIBLIOGRAPHIE :**

BARTOLI F. ,PHILIPPY R. ,BURTIN G. 1988 .Aggrégation in soils with small amounts of swelling clays . I. Aggregate stability . *J. soil. sci.* 39 , 593-616

DELVAUX B. ,HERBILLON A. , DUFÉY J. , BURTIN G. , VIELVOYE L. , 1988 . Adsorption sélective du potassium par certaines halloysites de sols tropicaux développés sur roches volcaniques . Signification minéralogique . *C. R. Acad. Sci. PARIS* , t. 307, série II p. 311-317.

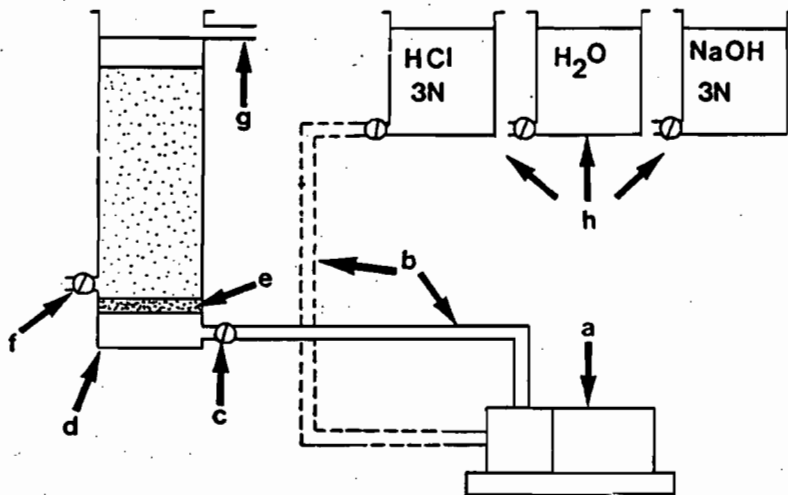
EDWARDS A. P. et BREMNER. J. M. 1967 .Microaggregates in soils. *J. Soil . Sci.* 18, 464-73.

FELLER C. ,BURTIN G. ,GERARD B. ,BALESSENT J. , 1989. Application des méthodes de fractionnement granulométrique à l'étude des matières organiques des sols. *Comm."journée laboratoire" de l'ORSTOM*

NORTH P. F. 1976. Towards an absolute measurement of soil structural stability using ultrasound . *J. Soil Sci.* 27,451-459

ROUILLER J. , BURTIN G. , SOUCHIER B. , 1972 . La dispersion des sols dans l'analyse granulométrique , méthode utilisant les résines échangeuses d'ions . *Bull. ENSAIA Nancy.T. XIV . fasc. II*

ROUILLER J. , BRETHES A. , BURTIN G. ,GUILLET B. , 1984 . Fractionnement des argiles par ultracentrifugation en continue : évolution des illites en milieu podzolique . *Bull. Sci. Géol. Strasb.* 37,4,p. 319-331 .



a) pompe centrifuge téflon b) raccords souples téflon c) robinet de réglage débit  
d) colonne de régénération e) verre fritté grosse porosité f) robinet de vidange  
des résines g) évacuation vers l'égout ou le recyclage h) réservoirs

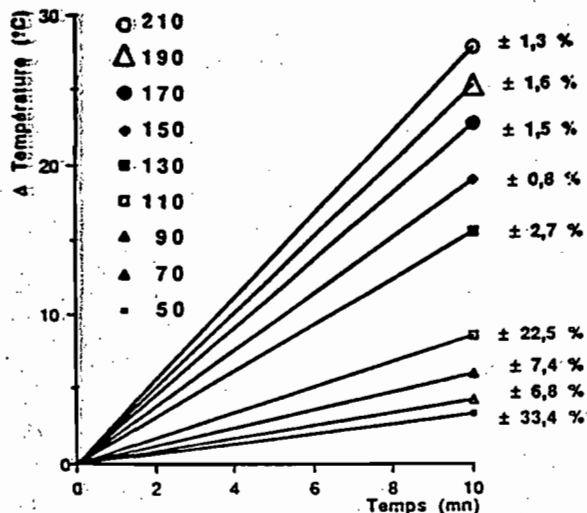


Figure 2: Augmentation de la température dans le calorimètre en fonction du temps et du voltage appliqué: le coefficient de variation de chaque droite de régression est aussi donné

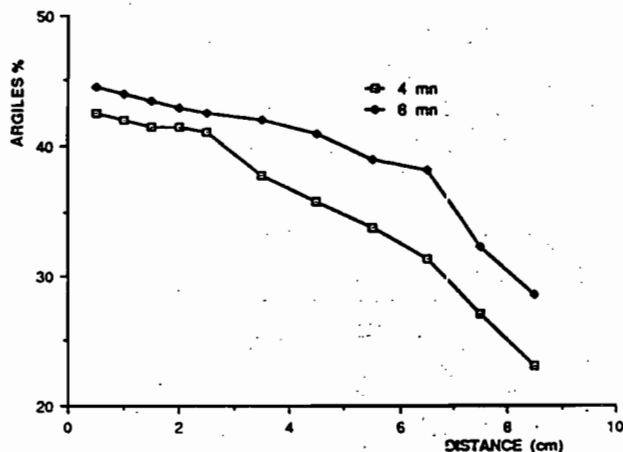


Figure 3 : Distance entre l'extrémité de la sonde et le fond du récipient : impact sur la dispersion.

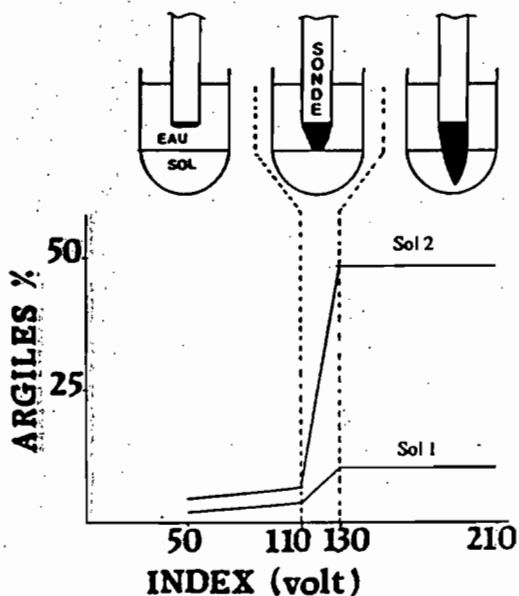


Figure 4: Pour une même énergie, forme du faisceau d'ondes ultra-sonores en fonction de l'intensité: impact sur la dispersion

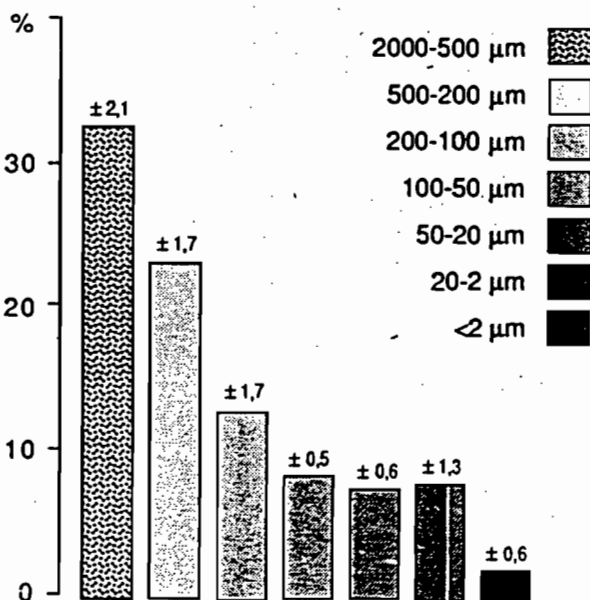


Figure 5 : Distribution granulométrique d'un sol : reproductibilité





**UNE APPLICATION DU FRACTIONNEMENT GRANULOMETRIQUE  
EN VUE DE LA CARACTERISATION  
DE LA MATIERE ORGANIQUE ET DU PHOSPHORE DES SOLS**

**CAS D'UN SOL FERRALITIQUE (COTE D'IVOIRE)  
ET D'UN VERTISOL (NOUVELLE CALEDONIE)**

**Communication présentée aux "Journées-Laboratoires"  
de l'ORSTOM (Montpellier, 19-21 septembre 1989)**

**par Jean-Yves LAURENT**

**LABORATOIRE MATIERE ORGANIQUE DES SOLS TROPICAUX  
ORSTOM FORT DE FRANCE  
BP 81  
97256 FORT DE FRANCE Cedex**

**I. INTRODUCTION**

---

Pour ces travaux concernant l'étude du fonctionnement actuel des sols tropicaux cultivés et les mécanismes de stockage de la matière organique et du phosphore dans les sols, le Laboratoire Matière Organique des Sols Tropicaux de MARTINIQUE utilise une méthode de caractérisation des sols : le fractionnement granulométrique à dispersion maximale.

Dans le cadre de nos "JOURNEES-LABORATOIRE", je présente les résultats obtenus sur des échantillons de sols qui font partie de la série "témoins laboratoires ORSTOM" afin d'illustrer cette méthodologie.

## **II. MATERIEL ET METHODES**

---

### **ECHANTILLONS**

Les échantillons analysés comprennent un sol ferrallitique de COTE D'IVOIRE (lot analysé G 8 T 1-5) et un vertisol de NOUVELLE CALEDONIE (lot analysé G 26 T 2-51). Les analyses mécaniques, les teneurs en carbone, azote et formes du phosphore de ces sols sont présentées dans le tableau 1.

### **METHODE DE FRACTIONNEMENT** (figure 1)

#### **1. Dispersion**

Sur chacun des échantillons (35 g de sol tamisé à 2 mm pour 350 ml d'eau), deux types de dispersion ont été faits avec une répétition. Le rapport 1/10 et avec 17 heures d'agitation permet d'extraire les formes solubles à l'eau du phosphore.

##### **a) Dispersion à pH 10**

Après 17 heures d'agitation à l'eau, la suspension de sol est amenée à pH 10 sous agitation pendant 2 heures, par de la soude N/10 (au titrateur automatique).

##### **b) Dispersion résine**

Cette dispersion est obtenue par agitation pendant 17 heures de la suspension de sol avec 100 ml de résine cationique (RN 77, saturée Na<sup>+</sup>) contenue dans des sacs de toile calibrés à 60 et 45 µm.

#### **2. Séparation des fractions**

##### **a) Tamisage**

Les fractions supérieures à 200 µm, 50-200 µm et 20-50 µm sont isolées sur des tamis de 200, 50 et 20 µm par tamisage sous eau. Dans les fractions supérieures à 50 µm, on isole

la fraction organique de la fraction minérale par battée dans l'eau, ces fractions sont appelées FO et FM.

La fraction inférieure à 20  $\mu\text{m}$  est centrifugée à 16 000 tr/mn pendant 20 mn. Le surnageant constitue la fraction soluble notée W. Le culot contenant argiles + limons est redispersé et ajouté à l'eau de lavage des fractions supérieures à 20  $\mu\text{m}$ . L'ensemble de la fraction inférieure à 20  $\mu\text{m}$  est mis en allonges à sédimenter.

#### b) Sédimentation

La séparation des argiles (FO - 2 $\mu\text{m}$ ) des limons fins (F2 - 20  $\mu\text{m}$ ) se fait par sédimentation et par épaissements successifs.

#### c) Floculation

Les argiles soutirées lors de la sédimentation sont floculées avant d'être séchées, le liquide surnageant est jeté.

Les argiles des échantillons dispersées par NaOH sont floculées par HCl jusqu'à obtenir un pH voisin de 3, les argiles des échantillons dispersés par les résines sont floculées par une solution de chlorure de zinc à pH 5.

Les différentes fractions sont séchées à 60°C, pesées et broyées.

### 3. Analyses de carbone, azote et formes du phosphore

#### a) Dosages du carbone et de l'azote

Les teneurs en carbone et en azote des fractions sont obtenues à l'aide de l'analyseur élémentaire ANA 1500 de CARLO ERBA. Pour la fraction W, elle s'effectue par adsorption d'un volume connu sur une masse connue de quartz pulvérisé, après acidification, avant séchage dans le cas de la dispersion soude.

L'analyseur élémentaire ANA 1500 permet de doser le carbone avec une erreur < 2 % et l'azote avec une erreur < 5 % sur des prises d'essai de 3 à 4 mg pour les fractions organiques et jusqu'à 60-70 mg pour les fractions minérales.

### b) Dosages des formes du phosphore

Le seuil de fiabilité des méthodes colorimétriques du dosage du phosphore nécessite que l'on regroupe certaines fractions compte tenu de leur faible teneur en phosphore. Les fractions FO et FM supérieures à 200  $\mu\text{m}$  et FO et FM supérieures à 50  $\mu\text{m}$  sont regroupées pour chaque répétition.

Pour les fractions inférieures à 20  $\mu\text{m}$ , on ne regroupe que les deux répétitions pour pouvoir comparer l'effet de l'agent dispersant.

### EXTRACTIONS

1) Le phosphore total est obtenu par attaque de l'échantillon à l'acide nitrique bouillant après calcination de l'échantillon à 550°C, après élimination de l'acide nitrique par évaporation à sec, le phosphore est solubilisé dans une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}$ .

2) Le phosphore organique est déterminé par différence entre deux extraits ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N, 17 heures d'agitation) : sans et avec calcination de l'échantillon à 550°C pendant 2 heures (méthode SAUDERS et WILLIAMS modifiée par ANDERSON, 1960).

### DOSAGES

Le phosphore des extraits de sols et fractions est dosé selon DUVAL (1962). Les phosphates libres des fractions W sont dosés par la méthode de JOHN (1970), complexe molybdo-vanadique réduit.

## III. RESULTATS

### a) Les bilans pondéraux (figure 2)

Les bilans pondéraux sont compris entre 99,7 et 100,2 % pour le sol ferrallitique. Pour l'un des fractionnement de ce sol, le bilan déficitaire correspond à un manque dans la fraction supérieure à 200  $\mu\text{m}$  indiquant une perte lors des tamisages. Les bilans pondéraux sont compris entre 100,5 et 102 % pour le vertisol.

## b) Effet de l'agent dispersant

Nous comparons les résultats des fractionnements granulométriques à l'analyse mécanique :

- sol ferrallitique : les fractions  $F > 200 \mu\text{m}$  et  $F 50-200 \mu\text{m}$  des fractionnements granulométriques sont voisines de celles obtenues par l'analyse mécanique, on ne note par d'effets du mode de dispersion sur ces fractions, ainsi que sur la fraction  $F 0-2 \mu\text{m}$ . Le sol ferrallitique peut être considéré comme étant bien dispersé sans que le type de dispersion utilisé influence la répartition pondérale des fractions ;
- vertisol : il y a une bonne correspondance entre les résultants obtenus par le fractionnement granulométriques et l'analyse mécanique pour la fraction  $F > 200 \mu\text{m}$ . Pour cette fraction, on ne peut noter un effet du mode de dispersion, compte tenu de la variabilité en sables grossiers induite par le quartage de l'échantillon.

La dispersion totale du vertisol étudié est meilleure avec la dispersion aux résines  $\text{Na}^+$ . Par rapport à la dispersion à pH 10, les fractions  $0 - 2 \mu\text{m}$  obtenues après dispersion par les résines augmentent au détriment des fractions de la taille des limons.

## b) Le carbone et l'azote (tableau 2)

### 1) Le carbone

- Les bilans carbonés sont de 97 % au minimum et 100,5 % au maximum pour le vertisol, et de 100 et 102 % pour le sol ferrallitique malgré une faible teneur en carbone 3,87 %/...
- La qualité de la battée peut être jugée par les teneurs en carbone des FO et des FM, en général les teneurs des FO (débris végétaux exempts de sables) sont supérieures à 30 % de carbone.

### 2) L'azote

- Les bilan azotés sont proches de 100 % de l'azote du sol non fractionné pour le sol ferrallitique malgré une très

faible teneur en azote total de l'échantillon 0,33 %/., et autour de 96 % pour le vertisol.

- Il faut noter la présence de 150 ppm d'azote minéral dans le vertisol qui ne sont pas accessibles à l'issue du fractionnement granulométrique. En effet, cette forme de l'azote est entraînée avec les différentes eaux de rinçage. Il est donc nécessaire d'effectuer par ailleurs une mesure de l'azote minéral par extraction au KCl N sur le sol total. Un traitement préalable au KCl est possible dans le cas de la dispersion aux résines.

### 3) Le rapport C/N

- Ce rapport C/N élevé (> 30) des fractions grossières montre que l'on a à faire à des débris végétaux pas ou peu humifiés (matière organique figurée).
- Ce rapport décroît lorsque l'on tend vers les fractions plus fines, signe d'une humification de plus en plus poussée.

### c. Le phosphore

Voir tableau 3 pour le sol ferralitique et tableau 4 pour le vertisol.

#### 1) Le phosphore total

- Les bilans en phosphore total du fractionnement après dispersion à pH 10 sont acceptables (99 - 105 % pour le vertisol et 97 - 100 % pour le sol ferralitique).
- Dans les fractions 0 - 2  $\mu\text{m}$ , les teneurs en P total sont toujours plus fortes dans le cas de la dispersion aux résines.

#### 2) Le phosphore minéral

- Pour les deux sols, par rapport à la dispersion aux résines, les bilans sont significativement déficitaires (94 - 105 % pour le vertisol et 90 - 99 % pour le sol ferralitique).
- Une différence de 30 % est enregistrée sur la fraction 0 - 2  $\mu\text{m}$  entre le traitement pH 10 et résines, on peut

supposer un effet de mise en solution des phosphates lors de la floculation acide, non dosés ici.

- Dans le cas du sol ferralitique, on note une augmentation de P minéral dans la fraction W issue du fractionnement à pH 10, ce mode de dispersion à pH 10 solubilise plus de phosphates que la dispersion aux résines.

### 3) Le phosphore organique

- Les bilans sont bons pour le vertisol (101 et 95 %) et le sont moins pour le sol ferralitique (77 et 78 %). Il n'existe pas de méthode pour doser directement le phosphore organique qui est obtenu par différence entre phosphore extrait par  $H_2SO_4$ , sans et après calcination.
- On ne note pas de différence significative quelle que soit la méthode de dispersion ou de floculation employée, sur les teneurs en P organique des fractions fines.

## IV. CONCLUSIONS

---

Nous avons vérifié que les bilans pondéraux sont bons, que les bilans carbonés, azotés et phosphorés sont bons, nous pouvons donc dire que le fractionnement granulométrique est une méthode fiable pour avoir un aperçu des compartiments du sol, et avec un intervalle de confiance satisfaisant, même avec des sols pauvres en matière organique.

L'agent de dispersion a un effet sur la dispersion dans les fractions fines sur le vertisol étudié.

Il faut noter aussi que les résines enfermées dans un sac peuvent avoir une action mécanique sur des fractions grossières en cours d'altération ou friables.

Le fractionnement granulométrique couplé avec des incubations et du marquage isotopique à l'azote 15 permet une étude du comportement dynamique du sol. Ce genre d'étude est faite de façon courante au laboratoire M.O.S.T. de MARTINIQUE.

**REFERENCES**

---

ANDERSON, G. (1960) : Factors affecting the estimation of phosphate-esters in soils. *J. of Sci. of Food and Agric.*, 11, 497-503.

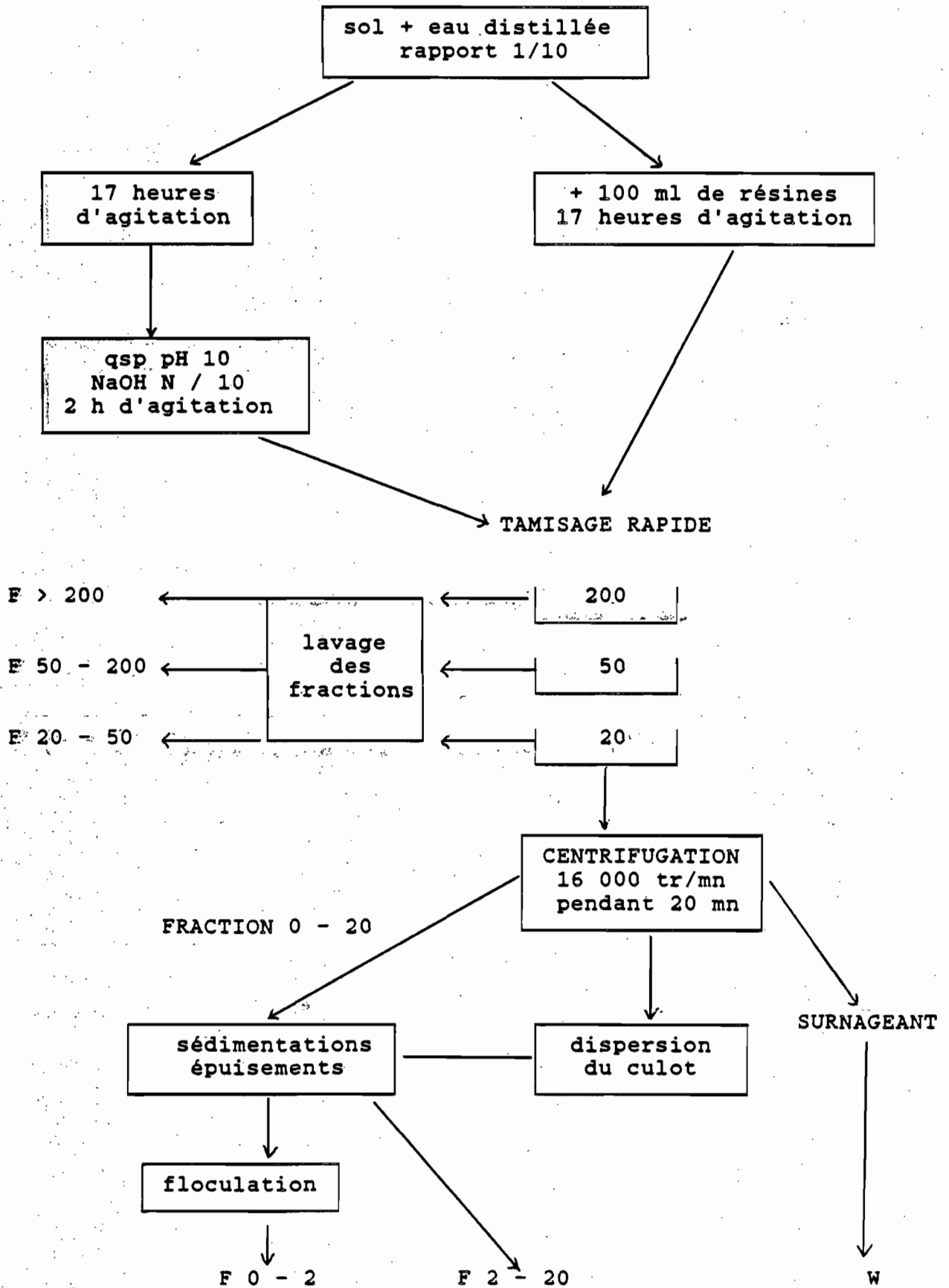
DUVAL, L. (1962) : Dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique dans les sols, les végétaux et les engrais. *Ann. Agro.*, 469-482.

JOHN, M.K. (1970) : Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant material with ascorbic acid. *Soil Science*, 109 (4), 214-220.



**TABLEAU 1 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES SOLS**

	SOL FERRALITIQUE	VERTISOL
<b>ANALYSE MECANIQUE (% T.S. air)</b>		
Fraction $\mu\text{m}$		
2 000 - 200	43,09	3,35
50 - 200	28,75	6,82
20 - 50	4,93	8,66
2 - 20	7,75	20,53
0 - 2	12,34	51,26
Humidité	1,05	7,00
M.O.	0,67	4,04
Total	98,58	101,66
<b>MATIERE ORGANIQUE (mgC ou N.g-1 sol)</b>		
C	3,87	23,45
N	0,33	1,7
C/N	11,7	13,8
<b>AZOTE MINERAL (KCl N)</b>		
N de $\text{NO}_3$	(PPM de N de T.S.	AIR)
N de $\text{NH}_4$	N.D.	50
	N.D.	100
<b>PHOSPHORE (<math>\mu\text{gP.g-1 T.S. 70}^\circ\text{C}</math>)</b>		
P total	155	184,2
P minéral	66,8	95,2
P organique	83,4	61,5
P assimil. OLSEN-DABIN	39,6	57,6



1 : Tableau synoptique du fractionnement granulométrique

**Tableau 2 : Bilan des fractionnements granulométriques de la matière organique des sols  
SOLS FERRALITIQUES DE COTE D'IVOIRE**

FRACTION	DISPERSION pH 10 (NaOH 0.1 N)						DISPERSION RESINES					
	1			2			1			2		
	C mg.g-1	N de sol	C/N	C mg.g-1	N de sol	C/N	C mg.g-1	N de sol	C/N	C mg.g-1	N de sol	C/N
FO 200	0.46	0.01	33.06	0.29	0.01	30.03	0.34	0.01	29.90	0.37	0.01	27.49
FM 200	0.27	0.01	30.10	0.17	0.01	21.59	0.24	0.01	25.49	0.24	0.01	22.37
FO 50 - 200	0.33	0.02	20.72	0.33	0.01	23.12	0.28	0.02	16.88	0.23	0.01	16.20
FM 50 - 200	0.32	0.02	16.00	0.26	0.01	19.59	0.14	0.01	14.30	0.19	0.01	15.69
F 20 - 50	0.41	0.03	14.74	0.40	0.02	16.91	0.34	0.02	13.70	0.32	0.02	13.17
F 2 - 20	0.77	0.06	13.51	0.92	0.07	13.80	0.84	0.07	12.76	0.81	0.06	12.74
F 0 - 2	1.11	0.13	8.26	1.32	0.16	8.29	1.54	0.18	8.78	1.52	0.18	8.64
W	0.26	0.03	8.97	0.28	0.03	8.88	0.22	0.02	11.00	0.19	0.02	11.18
TOTAL	3.93	0.31		3.96	0.33		3.93	0.33		3.88	0.33	
Sol non frac.	3.87	0.330	11.73	3.870	0.330	11.73	3.870	0.330	11.73	3.870	0.330	11.73

**VERTISOL DE NOUVELLE CALEDONIE**

FRACTION	DISPERSION pH 10 (NaOH 0.1 N)						DISPERSION RESINES					
	1			2			1			2		
	C mg.g-1	N de sol	C/N	C mg.g-1	N de sol	C/N	C mg.g-1	N de sol	C/N	C mg.g-1	N de sol	C/N
FO 200	1.67	0.05	35.84	1.79	0.04	45.11	1.73	0.06	31.51	1.68	0.04	39.18
FM 200	0.16	0.01	19.17	0.17	0.01	30.42	0.26	0.01	19.75	0.34	0.01	24.80
FO 50 - 200	2.90	0.12	24.06	2.16	0.07	29.47	1.96	0.08	25.05	1.90	0.07	25.65
FM 50 - 200	0.26	0.02	16.15	0.66	0.03	23.91	0.37	0.02	20.98	0.32	0.02	20.80
F 20 - 50	2.57	0.14	19.02	2.92	0.13	21.90	2.28	0.11	21.10	2.00	0.09	21.76
F 2 - 20	5.34	0.28	19.04	5.58	0.28	16.96	5.42	0.27	13.93	5.51	0.28	19.68
F 0 - 2	8.98	0.77	11.70	9.26	0.80	11.62	10.09	0.82	12.23	10.03	0.82	12.22
W	0.89	0.12	7.43	1.02	0.14	7.10	0.93	0.11	8.85	1.25	0.16	7.95
N minéral		0.15			0.15			0.15			0.15	
TOTAL	22.77	1.64	13.85	23.57	1.65		23.04	1.62		23.02	1.65	
Sol non frac.	23.45	1.70	13.79	23.46	1.70	13.80	23.45	1.70	13.79	23.45	1.70	13.79

Tableau 3 : Bilan des fractionnements granulométriques du phosphore du sol ferrallitique

DISPERSION à pH 10 (NaOH 0.1 N)

FRACTION	P TOTAL			P ORGANIQUE			P MINERAL		
	µg/g F	µg/g SOL	% P TOTAL	µg/g F	µg.g SOL	% P ORG.	µg/g F	µg/g SOL	% P MIN.
F 200	57.1	24.3	15.7	15.1	6.4	7.71	28.6	12.2	18.25
F 50 - 200	43	12.5	8.04	15.6	4.5	5.42	19.2	5.6	8.34
F 20 - 50	124	6.6	4.25	51.1	2.7	3.26	55.6	3	4.42
F 2 - 20	291.8	22.4	14.47	153	11.8	14.1	81.4	6.3	9.36
F 0 - 2	512.8	71.2	51.35	264.7	36.8	44.08	164.6	22.9	15.69
W		12.8	8.28		2.3	2.81		10.5	15.69
TOTAL		149.9	96.72		64.5	77.38		60.3	90.28
SOL TOTAL		155			83.4			66.8	

DISPERSION RESINES

FRACTIONS	P TOTAL			P ORGANIQUE			P MINERAL		
	µg/g F	µg/g SOL	% P TOTAL	µg/g F	µg/g SOL	% P ORG.	µg/g F	µg.g SOL	% P MIN.
F 200	57.1	24.3	15.7	15.1	6.4	7.71	28.6	12.2	18.25
F 50 - 200	43	12.5	8.04	15.6	4.5	5.42	19.2	5.6	8.34
F 20 - 50	124	6.6	4.25	51.1	2.7	3.26	55.6	3	4.42
F 2 - 20	258.8	18.7	12.05	133.8	9.7	11.57	83.6	6	9.03
F 0 - 2	575.5	85	54.85	264.2	39	46.77	231.3	34.1	51.11
W		8.5	5.51		3.3	3.99		5.2	7.81
TOTAL		155.6	100.39		65.6	78.72		66.1	98.95
SOL TOTAL		155			83.4			66.8	

**Tableau 4 : Bilan des fractionnements granulométriques du phosphore du vertisol**

**DISPERSION à pH 10 (NaOH 0.1 N)**

FRACTION	P TOTAL			P ORGANIQUE			P MINERAL		
	µg/g F	µg/g SOL	% P TOTAL	µg/g F	µg.g SOL	% P ORG.	µg/g F	µg/g SOL	% P MIN.
F 200	292.7	9.4	5.13	97.5	3.1	5.11	101.2	3.3	3.43
F 50 - 200	123.4	11.3	6.15	31.4	2.9	4.68	62.6	5.8	6.04
F 20 - 50	112.6	11.6	6.28	29.9	3.1	4.98	62	6.4	6.69
F 2 - 20	95	24.7	13.42	49.1	12.8	20.77	34.2	8.9	9.36
F 0 - 2	218.1	105.8	57.45	67	32.5	52.8	108.3	52.5	55.18
W		0.7	11.22		8.1	13.15		12.6	13.21
TOTAL		183.5	99.65		62.5	101.49		89.4	93.91
SOL TOTAL		184.2			61.5			95.2	

**DISPERSION RESINES**

FRACTIONS	P TOTAL			P ORGANIQUE			P MINERAL		
	µg/g F	µg/g SOL	% P TOTAL	µg/g F	µg/g SOL	% P ORG.	µg/g F	µg.g SOL	% P MIN.
F 200	292.7	9.4	5.13	97.5	3.1	5.11	101.2	3.3	3.43
F 50 - 200	123.4	11.3	6.15	31.4	2.9	4.68	62.6	5.8	6.04
F 20 - 50	112.6	11.6	6.28	29.9	3.1	4.98	62	6.4	6.69
F 2 - 20	90.1	22.4	12.18	56.6	14.1	22.92	34	8.5	8.89
Æ5302 - 2	112.7	61.21	48.2	21.5	34.86	147.2	65.5	68.85	
W		25.8	14.01		14.3	23.25		11.5	12.08
TOTAL		193.3	104.96		59	95.81		100.9	105.97
SOL TOTAL		184.2			61.5			95.2	

**CARACTERISATION PHYSIQUE DU SOL  
PAR RETRACTOMETRIE EN LABORATOIRE**

**par Erik BRAUDEAU, Pédologue**  
**Laboratoire des Formations Superficielles**  
**Centre ORSTOM de BONDY**

**OBJECTIFS**

La rétractométrie est une nouvelle méthode de caractérisation des propriétés physiques du sol. Elle a été développée récemment dans le but d'étudier, de façon précise et standardisée, les divers aspects et propriétés de la structure du sol (porosités, réserves en eau, gonflement-retrait, ...), permettant ainsi le suivi quantitatif de leur modification ou transformation, sous différents facteurs : climatiques, chimiques (M.O., engrais) ou cultureux (travaux du sol, type de culture, etc).

**PRINCIPE DE LA METHODE**

Il s'agit de mesurer en continu le retrait d'un échantillonage de sol non remanié (carottage, motte) en fonction de sa teneur en eau, lorsqu'il se dessèche par évaporation dans une enceinte régulée en température et humidité.

Le résultat obtenu est la courbe de retrait (fig. 1) qui représente la variation, au cours d'un dessèchement, du volume massique d'un échantillon de sol en fonction de sa teneur en eau.

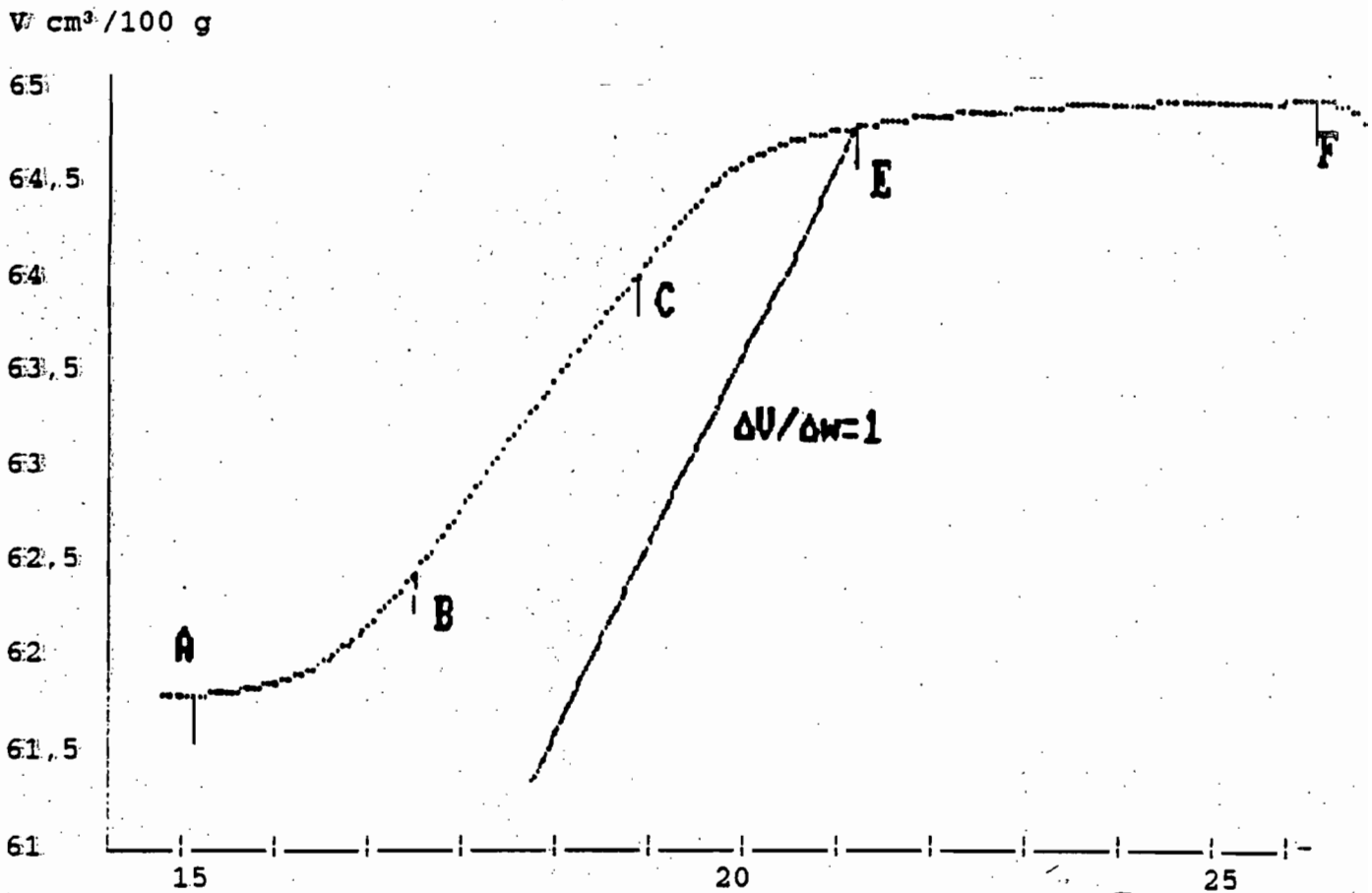


Figure 1 : exemple de courbe de retrait obtenue point par point au rétractomètre

cm<sup>3</sup>/100g

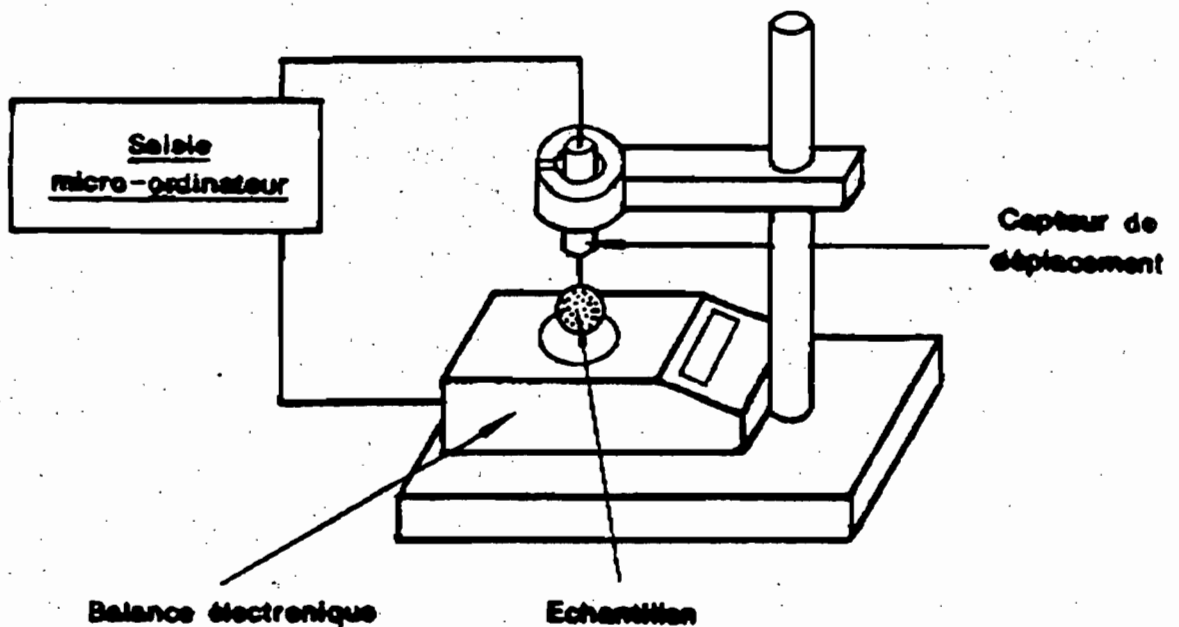


Figure 2 : schéma d'un poste de mesure. Le cylindre de sol est posé sur la tranche

## METHODE ET APPAREILLAGE

L'échantillon humide, protégé par une couche de colle néophrène qui le recouvre en partie, est placé sur une balance, sous un capteur de déplacement (figure 2). La tige mobile de celui-ci repose sur la partie supérieure de l'échantillon de façon à le suivre librement dans le retrait de son diamètre (ou hauteur).

Les conditions expérimentales sont choisies de telle façon que l'on puisse admettre que le départ de l'eau de l'échantillon se fasse par ordre de taille de pores décroissant, et que le gradient de teneur en eau dans celui-ci soit nul.

Pour construire la courbe de retrait, on passe du diamètre au volume de l'échantillon en se basant sur une valeur du volume mesurée à sec, à la fin de l'expérimentation, et en supposant que le retrait est isotrope.

## THEORIE

La courbe de retrait met en évidence le rôle actif d'une phase micro-organisée du sol, le plasma argileux, qui a la propriété de gonfler ou se rétracter en absorbant ou en libérant de l'eau, tout en restant saturé dans une large gamme de teneur en eau. Cette phase micro-organisée argileuse est distribuée en agrégats, constituant ce que l'on appelle les agrégats fonctionnels du sol, incluant ou non les autres constituants du sol (limons, sables), et dont le retrait provoque celui du sol dans son ensemble.

Ainsi, le sol est considéré comme une structure variable, organisée en agrégats fonctionnels (cf figure 3), dans un squelette sableux ou limoneux, et dont la porosité interne constitue la microporosité, et la porosité externe (inter-agrégats) la macroporosité.

L'analyse de la courbe de retrait permet alors d'établir que les points séparant les différentes phases de retrait distinguées sur la courbe (figure 4) sont des points  $(V, w)$  caractéristiques de la structure du sol et des volumes structuraux constitutifs (volumes poraux, agrégats, volumes d'eau) ; ils sont appelés paramètres pédo-hydriques du sol (par exemple :  $w_A, w_B, w_C, w_E, w_o, V_A, V_C, V_E$ ).

Plus que de simples indices, ces points caractéristiques ont une signification physique précise (figure 4), et constituent même un référentiel d'observation pour la description et la quantification des propriétés physiques



du sol : structure, réserves en eau, porosités, agrégats fonctionnels. Chacun de ces aspects de la structure sol est en effet quantifié par une combinaison linéaire des paramètres pédo-hydriques : on montre par exemple que les réserves en eau correspondant aux définitions traditionnelles ont pour valeur [3], [4].

$$RE = (wE - wB) / VA, \quad RFU = (wE - wC) / (e - 1) / VE, \quad \text{et} \quad REU = RE - RFU$$

ou encore, les volumes poraux calculés à la capacité de rétention :

$$\text{volume poral micro : } V_{mi} = (wE(e-2) + wC) / (e-1)$$

$$\text{volume poral macro : } V_{ma} = VE - wE(e-2) / (e-1) - V_s,$$

$V_s$  étant le volume de la phase solide,  $VE$ ,  $wE$ ,  $wC$ ,  $wB$  les valeurs du volume massique et de la teneur en eau de l'échantillon aux points E, C ou B considérés ; et  $e$  la constante logarithmique = 2.718.

Un exemple de feuille d'analyse est donné en annexe.

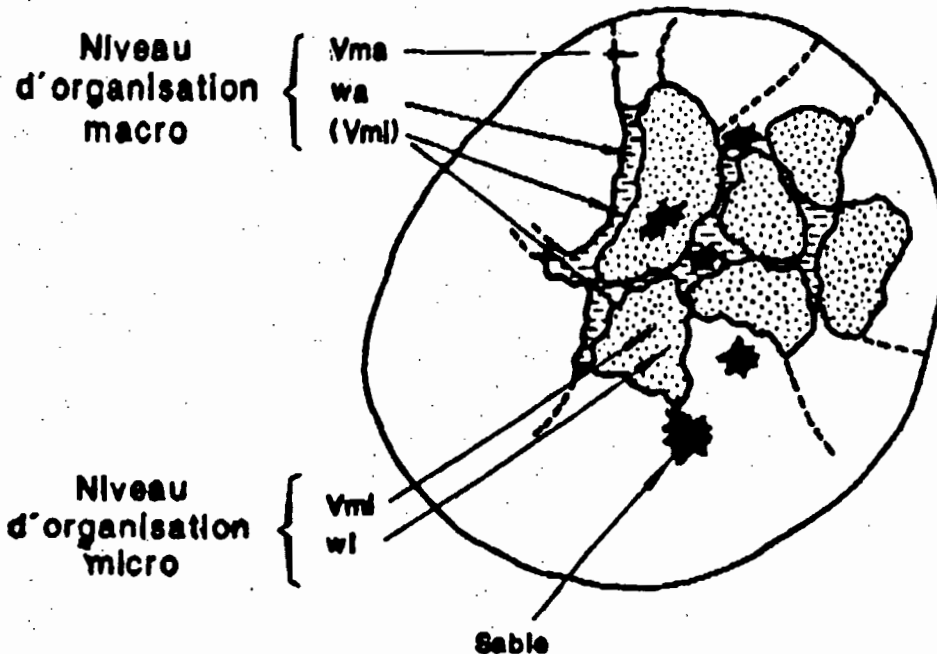


Figure 3 : modèle d'organisation d'un volume de sol

## QUELQUES DOMAINES D'APPLICATION

### En cartographie

La cartographie pédologique, science de description des organisations du sol, a toujours eu beaucoup de mal à quantifier sa description ; notamment en ce qui concerne la structure et les propriétés structurales du sol. Or, la courbe de retrait est une donnée synthétique, caractéristique de la structure du sol et de ses propriétés de variation avec l'eau. Etant décomposable en huit paramètres indépendants, elle permet de comparer de manière quantitative deux unités pédologiques géographiquement espacées, du point de vue de leur structure et de leurs propriétés structurales.

### En agronomie

Le suivi de la structure du sol sous culture (évolution de la microporosité, macroporosité ou divers aspects de la structure), visant à reconnaître une dégradation ou, au contraire, une amélioration des qualités physiques du sol, est envisageable dorénavant de manière quantitative et cohérente par le suivi des paramètres pédo-hydriques du sol, mesurés d'après la courbe de retrait.

### En hydrophysique

Les expérimentations actuelles en rétractométrie permettent d'envisager la possibilité d'une évaluation précise des états hydriques du sol par la pose de capteurs de déplacement in situ, et surtout de leur cartographie spatiale grâce à l'identification et la mesure de ce que l'on appelle les paramètres pédo-hydriques du sol.

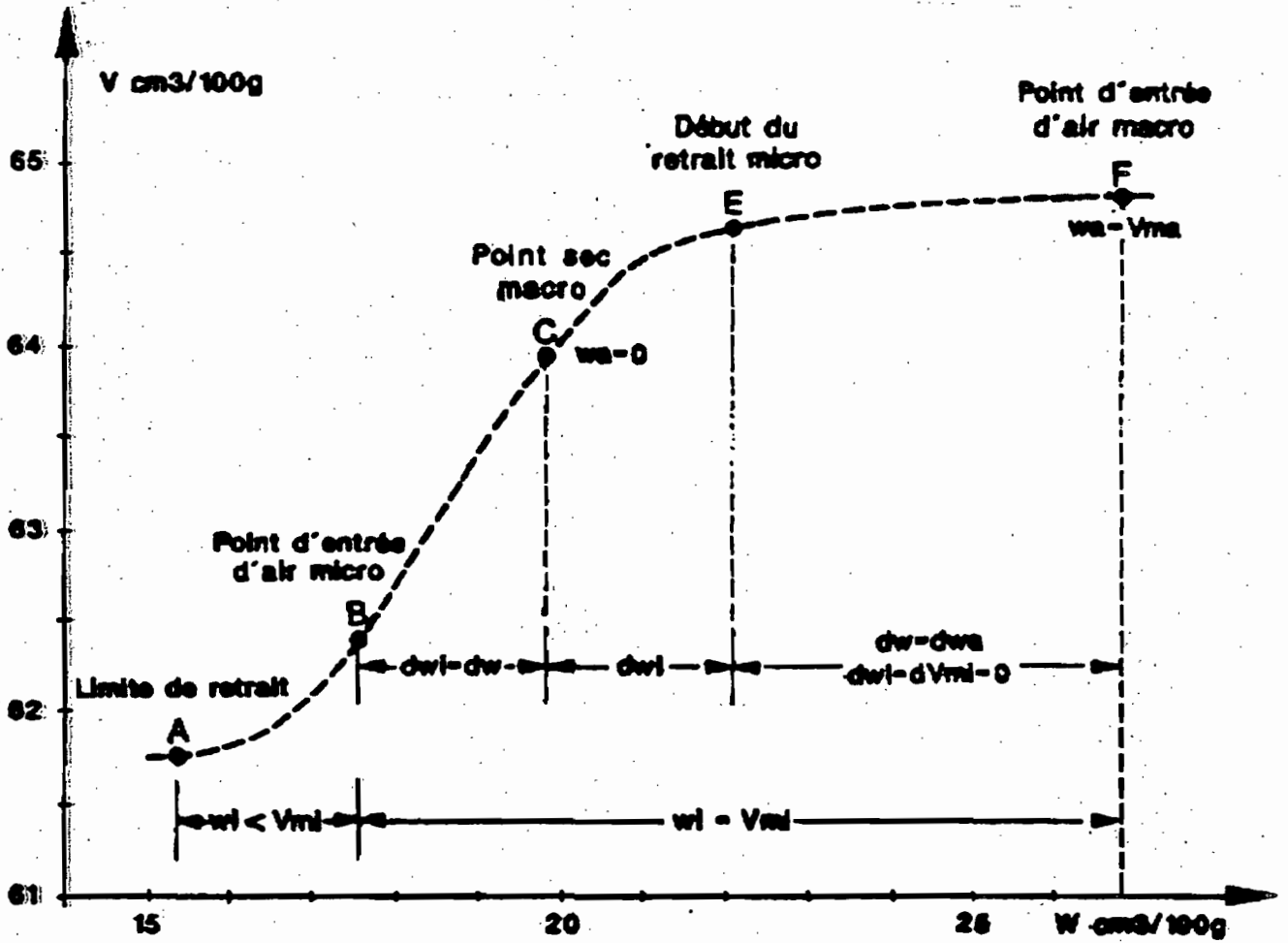
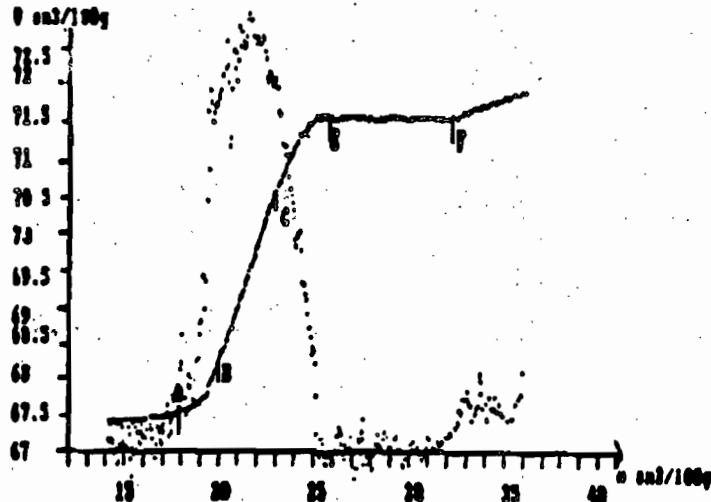


Figure 4 : signification des points particuliers de la courbe de retrait

**EXEMPLE DE FEUILLE D'ANALYSE**

Nom de l'échantillon : 3B1AB1

Localisation : MANTSOUMBA



## ◆ MASSES VOLUMIQUES SECHES

de la phase solide : MVs = 2.68 g/cm<sup>3</sup>  
 de l'échantillon sec : Dsec = 1.48 m/cm<sup>3</sup>  
 de l'échantillon humide : Dhum = 1.39 g/cm<sup>3</sup>

## ◆ RETRAIT GLOBAL : 6 %

◆ CONSTANTES DE RETRAIT : Kr = 0.805 -- Ko = 0.4 · 10<sup>-2</sup>◆ POINTS CARACTERISTIQUES (teneurs en eau en cm<sup>3</sup>/g) :

Limite de retrait : WA % = 17.89  
 Point d'entrée d'air micro : WB % = 19.98  
 Point de saturation micro : WC % = 22.98  
 Capacité de rétention : WE % = 25.78  
 Point de saturation maximum : WO % = 34.41

◆ POROSITES CONSIDEREES AU PT A LA CAPACITE DE RETENTION  
(en cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)

Porosité totale : nt = 47.82 %  
 Porosité structurale : n.macro = 14.07 %  
 Porosité texturale : n.micro = 33.75 %

◆ RESERVES EN EAU ET EN AIR (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) (calculées en E) :

RFU = 2.28 %      REU = 5.83 %      RE = 8.11 %  
 Eau résiduelle :      Or = 28.00 %  
 Capacité à l'air :      C.A. = 11.79 %

◆ STOCKS D'EAU % (cm<sup>3</sup>/g) (calculés au point E)

**BIBLIOGRAPHIE**

- BRAUDEAU, E., 1987. Mesure automatique de la rétraction d'échantillons de sol non remaniés. *Sci. du Sol*, 25/2 : 85-93.
- BRAUDEAU, E., 1988. Equation généralisée des courbes de retrait d'échantillons de sols structurés. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 307, Série II, p. 1731-1734.
- BRAUDEAU, E., 1988. Essai de caractérisation quantitative de l'état structural d'un sol basé sur l'étude de la courbe de retrait. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 307, Série II, p. 1933-1936.
- BRAUDEAU, E., 1988. Méthode de caractérisation pédohydrrique des sols basée sur l'analyse de la courbe de retrait. *Cab. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol XXIV, n° 3 : 179-189.

## RELATIONS EXTERIEURES

C. PAYCHENG

### 1) INFORMATIONS TECHNICO COMMERCIALES

Les participants exerçant leurs activités à l'étranger sont souvent en manque d'informations technico-commerciales et deux sociétés avaient aimablement acceptées de venir présenter leurs activités et quelques matériels.

a) BECKMAN-INSTRUMENTS - FRANCE (52 Chemin des Bourdons, 93220 Gagny - M. MATHIEU - Directeur du Marketing et M. GIRARDET).

Cet important groupe international est traditionnellement connu pour ses centrifugeuses et ultracentrifugeuses. Cette Société est aussi très présente en chromatographie (HPLC), compteur à scintillation, spectrophotométrie, électrophorèse, pHmètre, enregistreurs, radio-immunologie et en général sur toutes les techniques de biochimie. L'ORSTOM a acquis ces dernières années en France mais aussi en Côte d'Ivoire, en Egypte et au Sénégal plusieurs centrifugeuses, compteurs et spectrophotomètres. WAT est exportateur exclusif de Beckman en Afrique et assure le SAV.

En complément à nos "Journées Laboratoires" BECKMAN a organisé à l'ORSTOM le 22 septembre des cours pratiques sur l'ultracentrifugation (L. CASSIER) et le comptage en scintillation liquide (D. MATHIEU).

b) LABOVER (BP 1043, 34006 Montpellier Cédex 01 - MM. LAUDEHO et MARTIN)

Cette entreprise régionale dispose à Montpellier même de stocks et d'ateliers permettant de satisfaire directement nos demandes. En plus de leur propre fabrication ils détiennent de nombreuses cartes ; on citera : Prolabo, Merck, Sigma, Tecator, Mettler, Fritsch, Sadon, Tacussel, Corning, Memmert, Miele, Gilson, Philips, ... Ils sont en mesure d'assurer sur place des réparations et sont prêts à répondre à toutes demandes outre-mer. Dans le but de développer leurs échanges avec l'ORSTOM, des remises de 5 à 7 % sont désormais consenties.

Le groupe PERSTORP ANALYTICAL S.A. (Suède) qui vient de reprendre la société Tecator (M. LERIQUE) a exposé deux de leurs auto-analyseurs (analyse colorimétrique automatique) :

- le ALPKEM fonctionnant selon le principe bien connu du flux bullé.
- le FIA (Tecator) ou Flow Injection Analysis où l'on injecte les réactifs dans un flux porteur qui permet de mieux maîtriser la réaction colorimétrique.

### 2) VISITE DU CIRAD

Madame BONVALET et Monsieur FALAVIER qui participaient à nos journées nous ont accueilli au CIRAD, Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement.

Nos échanges avec cet organisme scientifique spécialisé sont fréquents et cette visite a permis de comparer les installations, les instruments et les méthodes de nos laboratoires et de leurs laboratoires d'analyses des plantes, des sols et des eaux. Des précisions sur les activités d'instituts tel l'IRHO et l'IRCT ont été données.