



HAL
open science

Dosage dans la solution du sol des nitrates, chlorures, iodures, electrode specifique

E. Mastorino

► **To cite this version:**

E. Mastorino. Dosage dans la solution du sol des nitrates, chlorures, iodures, electrode specifique. [Stage] IUT de Chimie. Université Paul Cézanne (Aix Marseille 3), Marseille, FRA. 1989, 23 p. hal-02856942

HAL Id: hal-02856942

<https://hal.inrae.fr/hal-02856942>

Submitted on 8 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

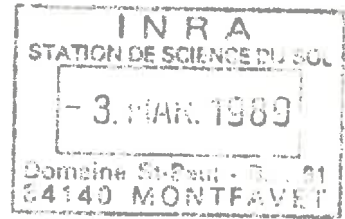
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

~~TH-N37~~

CD 2

Institut Universitaire de Technologie de MARSEILLE (13)
Département de CHIMIE

PROMOTION 1987-1989



Rapport de STAGE
Janvier-Février 1989

**DOSAGE DANS LA SOLUTION DU SOL
DES NITRATES, CHLORURES,
IODURES.
ELECTRODE SPECIFIQUE.**

Eric MASTORINO

**DOSAGE DANS LA SOLUTION DU SOL.
DES NITRATES, CHLORURES, IODURES.
ELECTRODE SPECIFIQUE.**

E. MASTORINO

1989

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u>	
PRESENTATION DE L'I.N.R.A.	2
I-) SON ORGANISATION.	2
II-) SES RESSOURCES.	2
III-) LE CENTRE AGRONOMIQUE D'AVIGNON.	2
III ₁ -) Sa localisation.	2
III ₂ -) Son histoire.	2
III ₃ -) Organisation du personnel.	3
III ₄ -) Ses différentes stations et leurs fonctions.	3
III ₅ -) Ses domaines agricoles expérimentaux.	3
LA STATION SCIENCE DU SOL.	4
<u>CHAPITRE II</u>	
IONOMETRIE - ELECTRODE SPECIFIQUE.	5
I-) GENERALITES.	5
II-) RELATION ACTIVITE IONIQUE - CONCENTRATION.	5
III-) SENSIBILITE DE LA METHODE.	6
IV-) PARAMETRES INFLUENCANT LES MESURES.	6
V-) AVANTAGES ET INCONVENIENTS.	7
<u>CHAPITRE III</u>	
PRESENTATION DES RESULTATS.	8
I-) GENERALITES.	8
I ₁ -) Les électrodes spécifiques.	8
I ₂ -) Domaine d'étude.	8
I ₃ -) Etalonnage.	8
I ₄ -) Précision de la méthode.	9
I ₅ -) Importance de la force ionique.	10
II-) DOSAGE DES NITRATES A L'ELECTRODE SPECIFIQUE.	11
II ₁ -) Teneur en nitrate de l'aquifère.	11
II ₂ -) Teneur en nitrate du sol.	13
III-) DOSAGE DES CHLORURES A L'ELECTRODE SPECIFIQUE.	15
III ₁ -) Teneur en chlorure des eaux de l'aquifère.	15
III ₂ -) Teneur en chlorure du sol.	16
IV-) DOSAGE DES IODURES A L'ELECTRODE SPECIFIQUE.	16
CONCLUSION	18
BIBLIOGRAPHIE	19
ANNEXES.	20

AVANT - PROPOS

Je remercie P. STENGEL, directeur de la station Science du Sol, de m'avoir accueilli dans son service.

Je remercie tout particulièrement A.M. de COCKBORNE pour sa gentillesse, sa patience et l'aide qu'elle m'a apporté dans mon travail ainsi qu'à la rédaction de mon rapport de stage.

Enfin, je remercie M^r CUNIN, professeur de chimie à l'I.U.T. de MARSEILLE, d'avoir accepté d'être mon parrain de stage.

RESUME

Il s'agit d'une mise au point méthodologique du dosage des nitrates, chlorures et iodures à l'électrode spécifique dans les extractions de sols.

La mesure des nitrates en présence d'ions interférent tels que Cl^- , OH^- , a nécessité la mise au point d'une solution tampon, jouant également le rôle d'ajusteur de force ionique. La distillation a été prise comme méthode de référence.

Pour l'ion chlorure, la présence d'ions OH^- a comme pour les nitrates nécessité l'emploi d'une solution tampon permettant d'acidifier le milieu.

Le dosage de l'iodure à l'électrode spécifique, pour les échantillons analysés a seulement demandé l'utilisation de l'ajusteur de force ionique.

Dans tous les cas les résultats obtenus ont été satisfaisants.

Quant à l'étude de la répartition des nitrates dans l'aquifère, elle a montré que les lieux pollués se situent principalement en zones rurales.

Mots clefs : Electrode spécifique, nitrate, chlorure, iodure, sol, eau, interférences, ajusteur de force ionique, pollution.

LISTE DES FIGURES

- FIGURE 1. Les implantations de l'I.N.R.A.
- FIGURE 2. Dispositif de la ionométrie.
- FIGURE 3. Courbes d'étalonnage
- FIGURE 4. Importance de la force ionique.
- FIGURE 5. Les nitrates - Corrélation entre deux méthodes distillation et ionométrie (solution sans tampon).
- FIGURE 6. Les nitrates - Corrélation entre deux méthodes distillation et ionométrie (solution avec tampon).
- FIGURE 7. Nitrate dans le sol. Corrélation entre deux méthodes, distillation et ionométrie.
- FIGURE 8. Localisation des nitrates en zone urbaine.
- FIGURE 9. Localisation des nitrates en zone rurale.
- FIGURE 10. Localisation des chlorures.

LISTE DES CARTES

- CARTE 1. Localisation des points de prélèvement (29/11/88).

LISTE DES TABLEAUX

- TABLEAU 1. Teneur en nitrate de l'aquifère.
- TABLEAU 2. Nitrate du sol - Reproductibilité de la méthode.
- TABLEAU 3. Teneur en nitrate de différents sols.
- TABLEAU 4. Teneur en chlorure de l'aquifère.
- TABLEAU 5. Chlorure du sol - Reproductibilité de la méthode.
- TABLEAU 6. Iodure du sol - Méthode des ajouts connus.

INTRODUCTION

Le NITRATE est un des éléments majeur de la fertilisation. De par sa nature chimique il ne réagit pas avec celui ci et reste donc à l'état soluble dans la solution du sol. Lors de fortes pluies ou d'irrigations, il est entraîné en profondeur pouvant alors provoquer la pollution des eaux souterraines. Cette pollution des eaux par le nitrate est à l'heure actuelle un problème important.

Pour étudier le comportement de l'ion nitrate dans un sol, plusieurs techniques sont disponibles :

-Distillation en présence d'une base faible et d'un réducteur.

-Traçage à l'azote 15, isotope stable de l'azote.

-Electrode spécifique.

-Eléments de substitution.

Le choix de la technique est en fait lié à l'objectif du travail.

L'équipe à laquelle j'ai été rattachée, a pour programme de recherche "*modélisation des transferts de solutés, principalement le nitrate, dans des sols fissurés*". Dans cette étude on m'a confié la mise au point méthodologique :

-du dosage des nitrates à l'électrode spécifique, dans le cas particulier d'échantillons contenant des ions Cl^- et OH^-

-du dosage des chlorures et des iodures à l'électrode spécifique. Ces ions seront employés comme éléments de substitution lors de l'étude des transferts de nitrates dans le sol, pour une période supérieure à 24 heures.

CHAPITRE I

PRESENTATION DE L'I.N.R.A.

I-) SON ORGANISATION

L'I.N.R.A. est en établissement public national doté de l'autonomie financière qui emploie 7400 personnes en FRANCE. IL est placé sous la tutelle de deux Ministères:

- Ministère de l'Agriculture
- Ministère de l'Industrie et de la recherche.

L'I.N.R.A. a reçu pour mission:

- L'organisation, l'exécution et la publication de tous les travaux de recherches scientifiques intéressant les productions végétales et animales;
- La transformation et la conservation des produits végétaux et animaux.

II-) SES RESSOURCES

Elles proviennent de 80 à 90% d'une subvention de l'état et pour le reste des ventes de produits agricoles, d'analyses, de brevets, de droits de licence sur les variétés obtenues, de contrats de recherche.

III-) LE CENTRE AGRONOMIQUE D'AVIGNON

III₁-) SA LOCALISATION

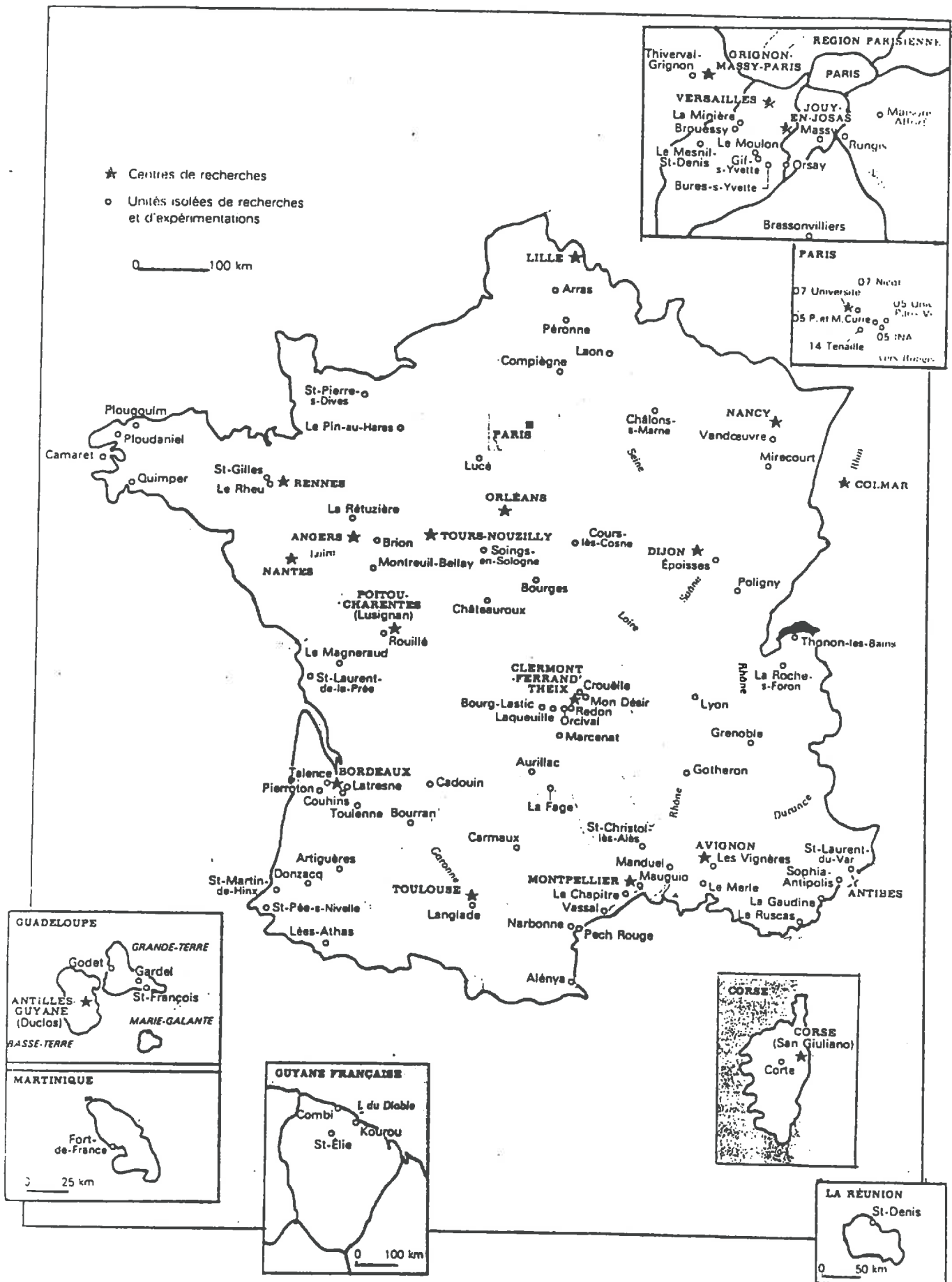
Ce centre est situé au coeur d'une région d'intense production agricole. Ses recherches visent à améliorer les facteurs de production maraîchère et fruitière, et de gestion des forêts méditerranéennes.

Il bénéficie de la collaboration d'autres centres I.N.R.A. et de divers organismes de recherche scientifique et technique.

III₂-) SON HISTOIRE

En 1953 l'I.N.R.A. s'installe sur le domaine St Paul à Montfavet (84). Les Disciplines représentées alors étaient les stations d'Agronomie et de Zoologie. En 1957 La station expérimentale d'Apiculture est construite et la même année, est implantée la station d'amélioration des plantes maraîchères sur le domaine St Maurice (Montfavet). Au cours des années suivantes, des disciplines complémentaires ont été implantées donnant ainsi un plus vaste spectre de recherche.

Figure 1. *Implantations de l'INRA*



La superficie totale, à la disposition de l'I.N.R.A. de Montfavet (propriétés et locations) est d'environ 260 hectares. Actuellement, il est l'un des plus importants parmi les 22 centres de l'I.N.R.A. (figure 1).

III₃-) ORGANISATION DU PERSONNEL

Le personnel du centre I.N.R.A. d'AVIGNON compte au total 460 employés du cadre fonctionnaire répartis de la façon suivante:

- 20% de scientifiques (chargé de recherche, directeur de recherche).
- 15% d'ingénieurs (ingénieur de recherche et ingénieur d'étude)
- 10% d'administratifs
- 55% de techniciens

III₄-) SES DIFFERENTES STATIONS ET LEURS FONCTIONS

Agronomie : Effets des techniques culturales sur les rendements.

Bioclimatologie : Influence du climat sur la production agricole et sur l'environnement.

Pathologie végétale : Lutte biologique, chimique et culturale contre les champignons, les bactéries et les virus des cultures.

Phytopharmacie : Propriétés des produits chimiques utilisés en agriculture; conséquences de leur utilisation sur l'environnement; étude des pollutions atmosphériques.

Zoologie et Apiculture : Lutte intégrée (biologique, chimique, et par les techniques culturales) contre les insectes ravageurs des cultures, à partir de la connaissance précise de leur cycle de développement.

Amélioration des plantes maraîchères : Création de nouvelles variétés de légumes adaptées aux conditions de production.

Recherches fruitières et méditerranéennes : Création et sélection de variétés de porte-greffes adaptés au midi-méditerranéen.

Technologie des produits végétaux et fruits tropicaux : Contrôle de la qualité des fruits et des légumes à l'état frais ou après conditionnement; techniques de conservation et d'utilisations industrielles.

Biométrie et centre de traitement régional : Recherche et soutien scientifique aux chercheurs du centre en statistiques; mise au point et amélioration des logiciels.

Sciences du Sol : voir ci-dessous.

III₅-) SES DOMAINES AGRICOLES EXPERIMENTAUX

Ils accueillent et contrôlent certaines expériences des stations de recherches.

Ils testent et adaptent leurs résultats scientifiques aux conditions climatiques et régionales.

Ils analysent, par expérimentation, des problèmes agricoles régionaux particuliers.

LA STATION DE SCIENCE DU SOL

Dans le cadre du Département de Science du Sol, la station d'AVIGNON se définit comme un laboratoire de physique du sol. Elle s'intéresse aux relations entre le sol et les plantes. Elle étudie la physique et la mécanique des sols appliquées aux choix des techniques culturales à l'évaluation et à la conservation de la fertilité physique des sols cultivés.

Les objectifs principaux de la station sont:

- L'adaptation des techniques de travail et d'entretien du sol;
- L'optimisation de l'apport de l'eau et des engrais
- Le maintien de la fertilité.

Le laboratoire de "Science du Sol" étudie principalement

- L'influence de l'état et de la constitution des sols sur la circulation de l'eau et des solutés;
- Les comportements mécaniques et structuraux ainsi que le fonctionnement physique des couches de surface du sol;
- L'irrigation localisée fertilisante en culture fruitière;
- Le rôle des propriétés mécaniques du sol sur la croissance racinaire.

Ses recherches concernent les systèmes céréaliers, légumiers de plein champ et l'arboriculture fruitière.

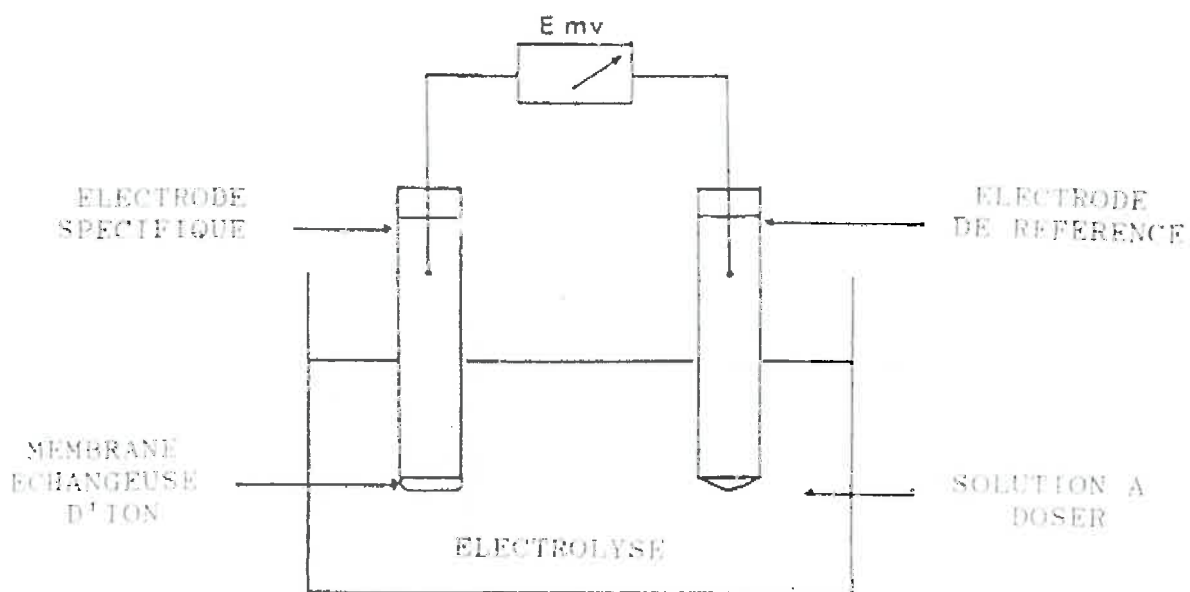
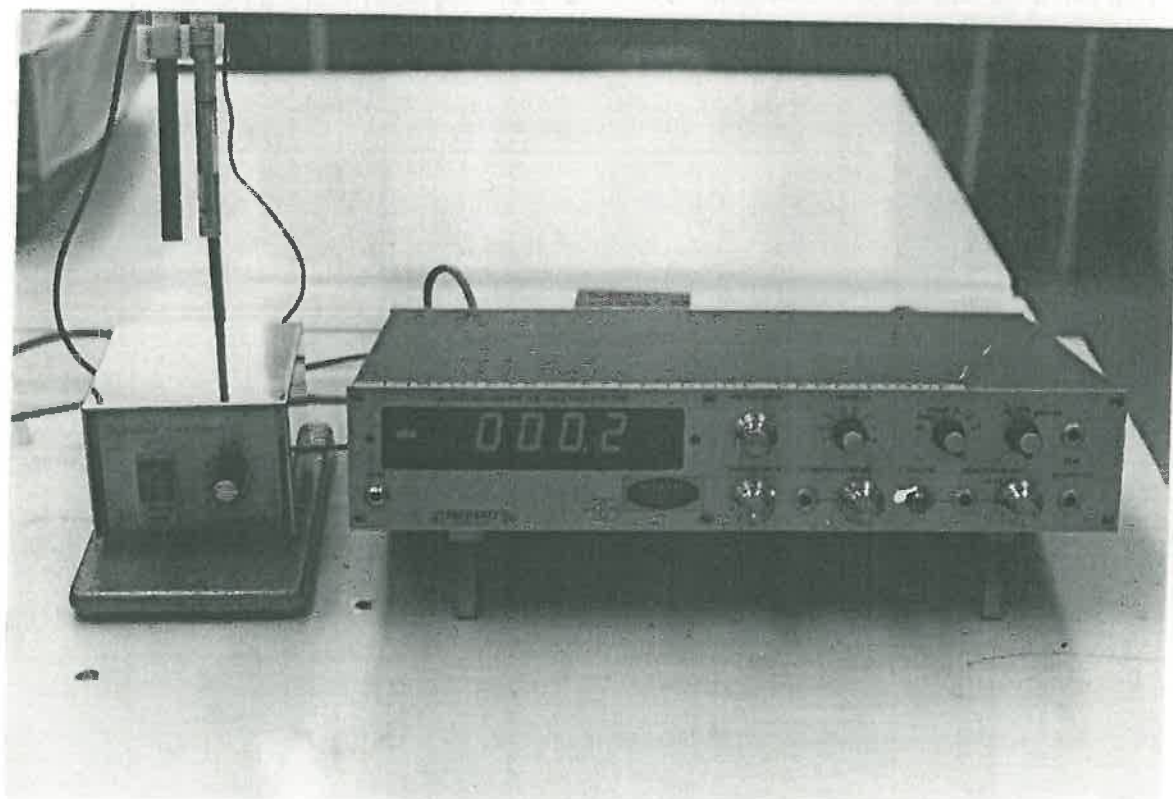


Figure 2. Dispositif de la ionométrie.



CHAPITRE II

IONOMETRIE-ELECTRODE SPECIFIQUE

I-) GENERALITES

Principe de la mesure

La détermination des potentiels électrochimiques s'effectue en mesurant une différence de potentiel entre une électrode de référence ou de comparaison et une électrode indicatrice de l'ion étudié; toutes deux plongeant dans la solution échantillon (figure 2).

La ionométrie est basée sur *la loi de NERNST*, dont l'équation générale est la suivante:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{|OX|}{|RED|} \quad (1)$$

Pour une solution contenant l'ion à mesurer, le potentiel à travers la membrane de l'électrode spécifique est donnée par la relation :

$$E = E_0 \pm 2,3 \frac{RT}{nF} \log A_s \quad (2)$$

- R : Constante des gaz parfaits (8,315 joules/mole degré)
- T : Température en degré KELVIN
- n : Valence de l'ion
- A_s : Activité de la solution échantillon
- F : Nombre de Faraday (96500 Coulombs)
- E₀ : Potentiel standard lié à l'électrode de référence

II-) RELATION ACTIVIYE IONIQUE - CONCENTRATION

L'équation de *NERNST* indique que l'électrode répond à l'activité ionique A_s de la solution et non à la

concentration. Cependant activité ionique et concentration sont liées par la relation:

$$A_s = \Gamma_A C_A \quad (3)$$

Γ_A : Coefficient d'activité ionique

C_A : Concentration de l'échantillon

Le coefficient Γ_A tend vers 1 lorsque la concentration tend vers 0. Aussi afin d'exprimer la différence de potentiel en fonction de la concentration, il est nécessaire de travailler avec des concentrations égales ou inférieures à 10^{-2} N.

CONCENTRATION C_A	ACTIVITE IONIQUE A_s
0,100	0,07500
0,020	0,01740
0,010	0,00970
0,002	0,00190
0,001	0,00099

En conséquence l'équation s'écrira :

$$E = E_0 \pm 2,3 \frac{RT}{nF} \log C \quad (3)$$

III-) SENSIBILITE DE LA METHODE

La sensibilité de cette méthode est bonne; on peut détecter de très faibles concentrations, cela est dû à la relation semi-logarithmique entre la différence de potentiel et la concentration. Mais il faut noter que pour des concentrations élevées on ne peut pas détecter de faibles variations. On le met en évidence en dérivant l'équation de *NERNST* (3) :

$$\frac{dE}{dT} = \pm 2,3 \frac{RT}{nF} \frac{1}{C} \quad (1^{\text{ère}} \text{ dérivée})$$

IV-) PARAMETRES INFLUENCANT LES MESURES

La température

D'après l'équation (3), le terme $2,3 \frac{RT}{nF}$ appelé pente de

l'électrode contient le paramètre température, en conséquence la variation de celui-ci influence les mesures. Ainsi une différence de température de 5°C occasionne une variation de 2 % de la pente (ORION, 1986). Il est donc recommandé de travailler à température constante lorsque le IONOMETRE n'est pas équipé d'un correcteur automatique de T°C.

Variation de la pente en fonction de la T°C pour n = 1

T°C	Pente (2,3 $\frac{RT}{nF}$) mV
20	58,16
25	59,16
30	60,15

La force ionique μ

La force ionique est la quantité totale d'ions présents dans la solution. Pour établir des comparaisons entre échantillons et les référer à des solutions étalons il est nécessaire que toutes ces solutions soient à la même force ionique. Nous utiliserons donc pour notre étude, un ajusteur de force ionique, dont la nature variera suivant l'ion étudié. Il s'agit d'un composé qui n'interagit pas avec l'ion dont on veut déterminer la teneur, mais permet de maintenir constante la force ionique de la solution. Cependant, l'ajout d'un ajusteur de force ionique ne doit pas être supérieur à 50 fois la quantité de l'ion mesuré.

Interférences chimiques

L'électrode spécifique n'est pas totalement spécifique de l'ion à doser, ce qui est source d'interférences. Dans ce cas, l'équation de *NERNST* devient :

$$E = E_0 \pm 2,3 \frac{RT}{nF} \log (A_s + K_x A_s^{1/n_x})$$

K_x : Coefficient de sélection de l'ion x

A_s : Activité ionique de l'ion x

n_x : Valence de l'ion x

V-) AVANTAGES ET INCONVENIENTS

Les avantages de cette méthode sont les suivants :

- Rapidité de la mesure
- Large domaine d'étude sans avoir à diluer l'échantillon.

Les inconvénients :

- Sensibilité de l'électrode à une variation de température.
- L'électrode n'est pas totalement spécifique de l'ion à étudier.
- Sensibilité à la variation de la force ionique.
- Effet de rémanence. Pour y remédier lorsque cela est possible, on réalise les mesures allant de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée.

CHAPITRE III

PRESENTATION DES RESULTATS

Nous allons présenter l'étude méthodologique réalisée à l'électrode spécifique pour les ions NO_3^- , Cl^- et I^- , éléments pouvant être présents dans les sols, les plantes et l'eau. Dans ce qui suit, nous nous bornerons à les étudier uniquement dans l'eau et le sol. Par ailleurs ces éléments ne réagissent pas avec le sol et se trouvent donc toujours sous forme soluble dans la solution du sol. Avant de traiter chacun des ions, nous présenterons quelques généralités inhérentes à la méthode ionométrique.

I-) GENERALITES

I₁-) LES ELECTRODES SPECIFIQUES.

L'électrode spécifique NITRATE est à membrane liquide, elle s'emploie avec une électrode de référence double jonction dont la chambre externe est remplie d'une solution de KCL concentrée.

Les électrodes spécifiques CHLORURE et IODURE sont à membrane solide, elles sont utilisées avec une électrode de référence simple jonction dont le liquide de remplissage est du NaNO_3 2 M.

I₂-) DOMAINE D'ETUDE.

Comme pour toute méthode physico-chimique il est nécessaire de procéder à un étalonnage.

Le domaine d'étude pour l'ion :

Nitrate, Il s'étend de 10^{-2} à 10^{-5} N. La linéarité va de 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-5}$ N.

Chlorure, Il s'étend de 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-5}$ N. La linéarité va de 10^{-2} à 10^{-4} N.

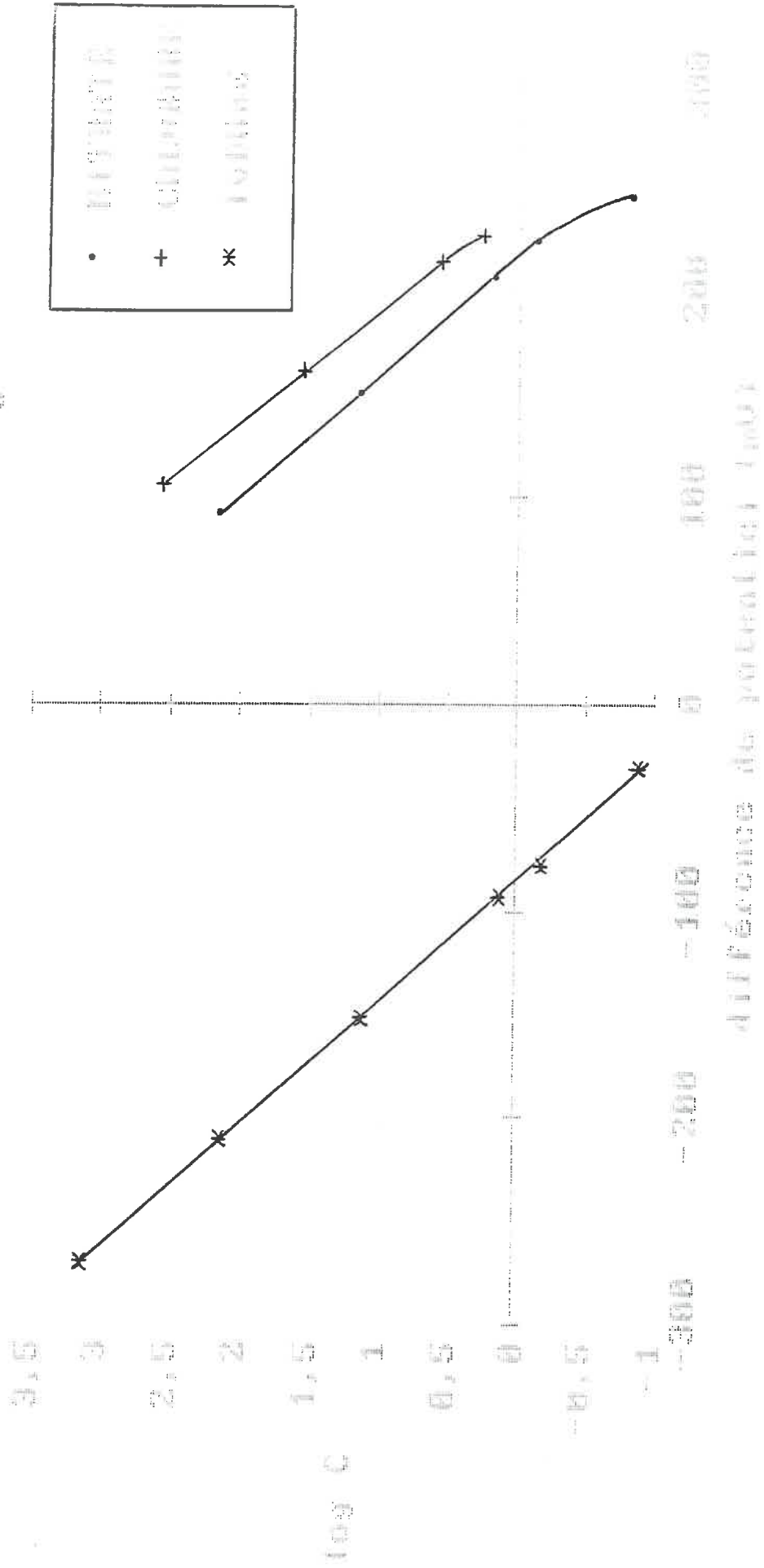
Iodure, Il s'étend de 10^{-2} à $2 \cdot 10^{-8}$ N. La linéarité va de 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-8}$ N.

I₃-) ETALONNAGE.

Préparation de la gamme étalon.

A partir d'une solution 10^{-1} N commercialisée par le fabricant ORION nous préparons les solutions étalons comme suit :

Figure 3. Courbes à étalonnage.



solution 10^{-2} N : 10 ml de la solution 10^{-1} N.
 Complément à 100 ml avec H₂O distillée.
solution 10^{-3} N : 10 ml de la solution 10^{-2} N.
 Complément à 100 ml avec H₂O distillée.
solution 10^{-4} N : 10 ml de la solution 10^{-3} N.
 Complément à 100 ml avec H₂O distillée.
solution $5 \cdot 10^{-5}$ N : 5 ml de la solution 10^{-3} N.
 Complément à 100 ml avec H₂O distillée.
solution 10^{-6} N : 10 ml de la solution 10^{-4} N.
 Complément à 100 ml avec H₂O distillée.
solution 10^{-7} N : 10 ml de la solution 10^{-6} N.
 Complément à 100 ml avec H₂O distillée.
solution $5 \cdot 10^{-8}$ N : 5 ml de la solution 10^{-6} N.
 Complément à 100 ml avec H₂O distillée.
solution $2 \cdot 10^{-8}$ N : 2 ml de la solution 10^{-6} N.
 Complément à 100 ml avec H₂O distillée.

Pour chaque étalonnage, nous procédons à un ajustement statistique par la méthode des moindres carrés pour la partie linéaire. Soit l'équation générale :

$$Y = aX + b$$

$$\begin{aligned} \text{où } Y &= \text{LOG } C \\ X &= E(\text{mV}) \end{aligned}$$

Pour des concentrations inférieures ou égales à la limite de détection, la loi de NERNST n'est plus vérifiée. La lecture des concentrations se fera graphiquement.

Exemple d'ajustement linéaire pour :

L'ion NITRATE.

$$\log C = -0,0174 E + 3,744 \quad \text{avec } r = -0,999$$

L'ion CHLORURE.

$$\log C = -0,0185 E + 4,510 \quad \text{avec } r = -0,999$$

L'ion IODURE.

$$\log C = 0,0168 E - 1,467 \quad \text{avec } r = -0,999$$

La figure 3 donne les courbes d'étalonnage de ces 3 éléments.

Exemple de calcul

L'ion NO₃⁻ :

Nous mesurons la différence de potentiel de la solution échantillon de concentration NO₃⁻ inconnue, soit une valeur lue : E = 190 mV

Sachant que la droite d'étalonnage a pour équation :

$$\log C = -0,0174 E + 3,744$$

On remplace E par sa valeur dans cette équation et on en déduit log C. Par la suite on calcule C. Dans l'exemple C = 2,74 µg N/cm³.

I₄-) PRECISION DE LA METHODE.

L'étude a porté sur les nitrates, elle est vraie pour les autres éléments.

Pour la précision sur la lecture, nous avons préparé une solution 10^{-4} N en NO_3^- et réalisé 8 mesures, suite à 8 prélèvements de cette solution.

Les résultats obtenus sont les suivants :

-pour la lecture directe $E = 206,3 \pm 0,5$ mV, soit un coefficient de variation de 0,25 %

-en concentration après référence à la courbe d'étalonnage, $C = 1,43 \pm 0,03$ $\mu\text{g N/cm}^3$, soit un coefficient de variation de 2,1%

Nos résultats sont en accord avec ceux donnés par le constructeur (ORION, 1986).

Pour inclure l'erreur liée à la préparation, nous avons préparé en 8 exemplaires une solution 10^{-4} N en NO_3^- . Les résultats obtenus sont les suivants :

-pour la lecture directe, $E = 205,7 \pm 0,4$ mV, soit un coefficient de variation de 0,2 %

-en concentration après référence à la courbe d'étalonnage, $C = 1,47 \pm 0,03$ $\mu\text{g N/cm}^3$, soit un coefficient de variation de 2 %.

L'écart à la valeur vraie pour les deux analyses est :

*valeur vraie : $1,41$ $\mu\text{g N/cm}^3$

*Pour la lecture : 1,4 %

*Pour la préparation : 4,2 %

L'écart à la valeur vraie sur la préparation est correct compte tenu de celui observé pour la lecture.

I₅-) IMPORTANCE DE LA FORCE IONIQUE.

Elle caractérise la quantité totale d'ions dans la solution. Pour établir des comparaisons entre les échantillons, il est nécessaire qu'ils soient à la même force ionique.

Pour les nitrates, il est conseillé d'utiliser comme ajusteur de force ionique un sel de sulfate (MgSO_4 , CuSO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de concentration 2 M est commercialisé par le constructeur ORION qui préconise d'en mettre 2 cm^3 pour 100 cm^3 de solution.

Pour mettre en évidence l'importance de la force ionique, nous avons réalisé pour l'ion nitrate une gamme dans l'eau et une gamme contenant un ajusteur de force ionique.

Normalité	10^{-2} N	10^{-3} N	10^{-4} N	$5 \cdot 10^{-5}$ N	10^{-5} N
mg N/l	140	14	1,4	0,7	0,14

Gamme dans l'eau

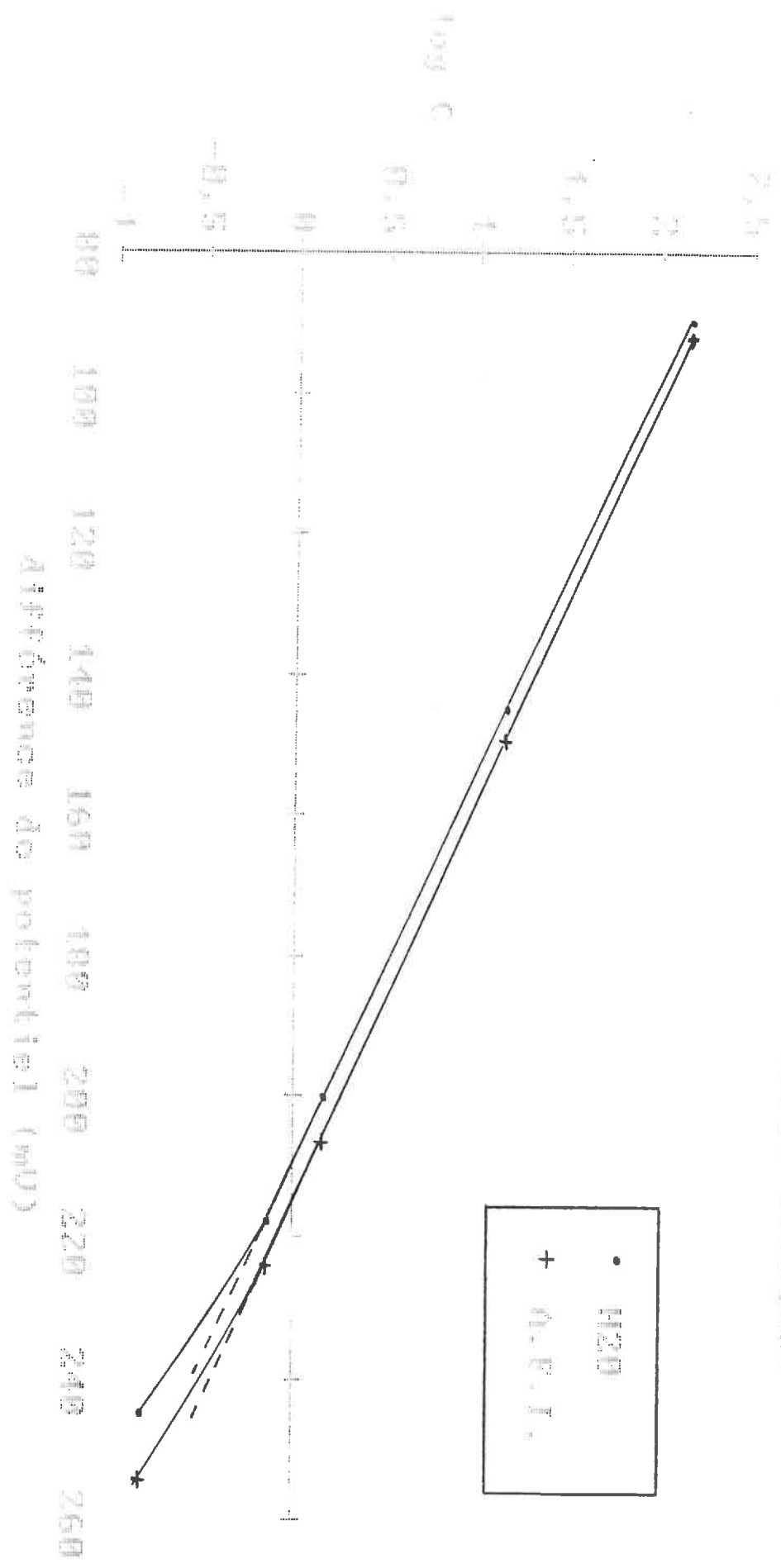
Lecture mV	89,5	144,5	200,0	217,5	244,5
------------	------	-------	-------	-------	-------

équation de la droite d'étalonnage :

$$\log C = -0,0180 E + 3,754 \quad \text{avec } r = -0,999$$

Gamme avec ajusteur de force ionique.

Figure 4. Importance de la force ionique.



Lecture mV 91,7 149,0 206,3 223,8 245,1
 équation de la droite d'étalonnage :
 $\log C = -0,0174 E + 3,744$ avec $r = -0,999$

La figure 4 visualise l'importance de la force ionique.

Pour les chlorures et les iodures, l'ajusteur de force ionique conseillé par le constructeur ORION (1986) est NaNO_3 5 M à raison de 2 cm^3 pour 100 cm^3 de solution échantillon.

II-) DOSAGE DES NITRATES A L'ELECTRODE SPECIFIQUE

La détermination des nitrates a été faite par deux méthodes différentes, la ionométrie et la distillation (Annexe 1). La distillation a été prise comme méthode de référence afin de tester la validité du dosage des nitrates à l'électrode spécifique. En effet certains éléments comme les chlorures, carbonates, bicarbonates, nitrites perturbent le dosage des nitrates (ORION, 1986).

Dans les échantillons à analyser nous avons dans un premier temps vérifier la présence des chlorures et la valeur du pH.

-Vérification de la présence des chlorures, test qualitatif : obtention d'un précipité blanc en présence de AgSO_4 .

-Mesure du pH : pour les eaux provenant des prélèvements réalisés dans la nappe de la région de Montpellier et les solutions d'extractions de sols, le pH se situe entre 7,5 et 8,0. La mesure devant être faite entre pH 4,0-4,5, on acidifie le milieu par H_2SO_4 .

-Quant aux nitrites, nos échantillons n'en contiennent pas et pour les ions organiques on utilise l'ajusteur de force ionique.

Dans la littérature, les solutions tampons qui sont aussi des ajusteurs de forces ioniques, ont les compositions suivantes :

- eau saturée par du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (MAHENDRAPPA, 1968)
- solution de CuSO_4 à 10 g/l (HADJIDEMETRIOU, 1972).
- Solution $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ORION, 1986)

Certains auteurs réalisent leur solution tampon en présence d'ion chlorure (MAZOYER, 1972), ce qui est étonnant compte tenu que les chlorures interfèrent pour le dosage des nitrates à l'électrode spécifique, cependant ils signalent avoir de bons résultats.

A.CIESIELSKI et al (1978) qui ont mis au point le dosage des nitrates par COLORIMETRIE se sont trouvés confrontés aux mêmes problèmes d'interférences que la ionométrie. Aussi ont-ils mis au point une solution tampon dont la composition pour un litre de H_2SO_4 0,1 N est la suivante :

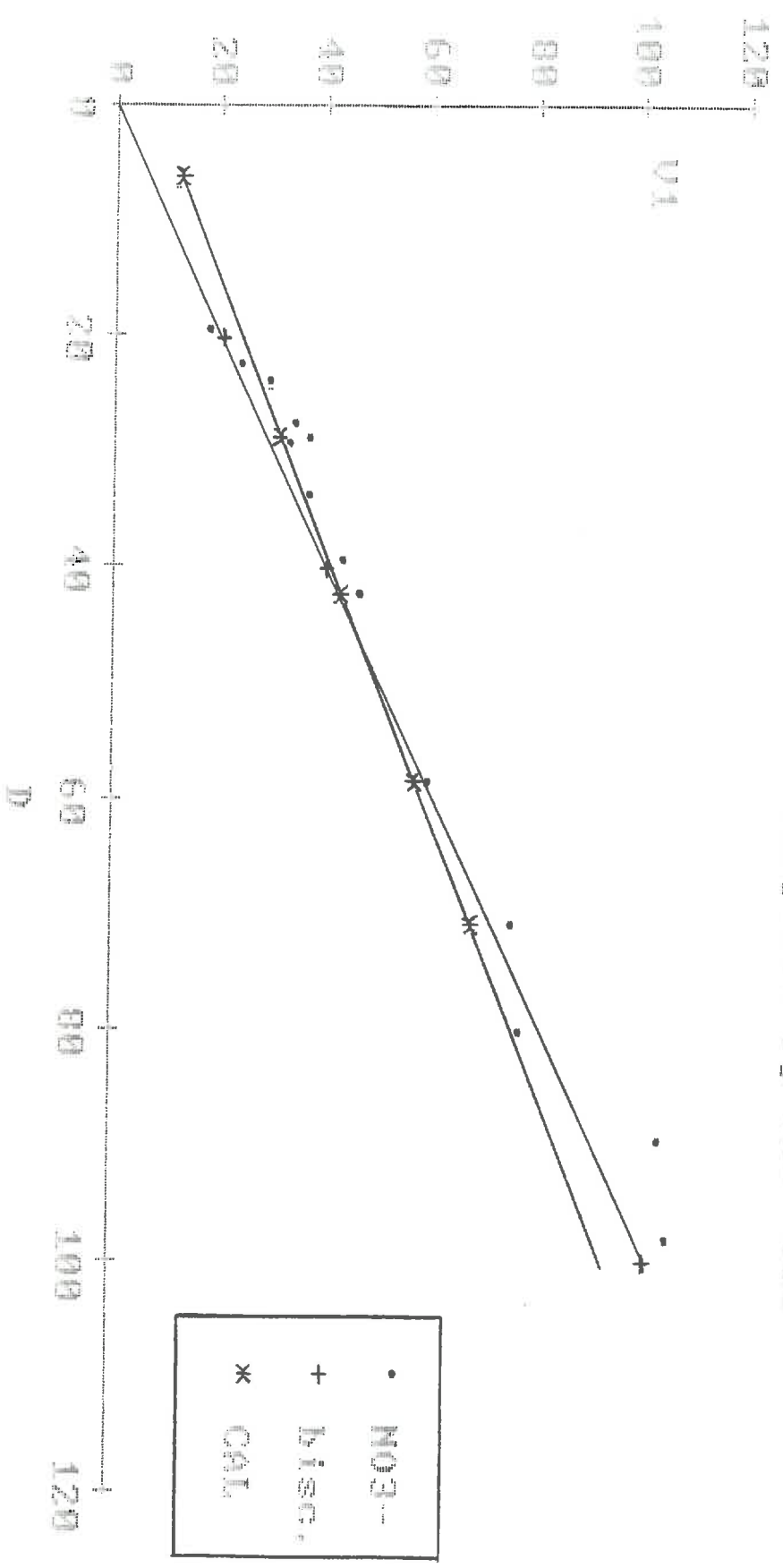
- CuSO_4 4,994 g
- Ag_2SO_4 3,118 g
- $\text{AlSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 24\text{H}_2\text{O}$ 9,4878 g

II₁-) TENEUR EN NITRATE DE L'AQUIFERE.

N°puits	zone	NO3- (µg/l)
1	urbaine	58,3
2	rurale	70,7
3	rurale	28,5
4	rurale	42,2
5	urbaine	6,0
6	urbaine	22,3
7	rurale	80,0
8	rurale	98,0
9	rurale	89,3
10	urbaine	19,2
11	rurale	6,8
12	rurale	33,5
13	urbaine	39,1
14	rurale	29,1
P2	rurale	24,2
P5	rurale	27,3
P9	rurale	23,6
P10	rurale	29,1

Tableau 1. Teneur en nitrate de l'aquifère.

Figure 5. Les nitrates-Corrélation entre
deux méthodes distillation D et
ionométrie U1 (sans tampon). $\mu\text{g NO}_3^-/\text{cm}^3$



Pour notre expérimentation, nous retiendrons comme solution tampon celle préconisée par A.CIESIELSKI et al (1978) mais en utilisant une solution 10^{-3} N au lieu de 10^{-1} N.

La détermination de la teneur en nitrate des différents prélèvements sur l'aquifère Villafranchien de la région de Montpellier a donc été faite à l'électrode spécifique avec et sans utilisation de la solution tampon. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus par distillation.

1) Mode opératoire

Pour l'étude à l'électrode spécifique, nous avons prélevé 20 cm³ de solution étalon et échantillon et nous avons réalisé une première mesure E_1 (mV). Nous avons ensuite ajouté 6 cm³ de la solution tampon et effectuée une deuxième mesure E_2 .

Pour la distillation, nous avons prélevé un volume V de la solution échantillon et procédé suivant le protocole donné à l'annexe 1.

2) Calcul

Ionométrie avec et sans tampon, on se reportera à la page 9.

Distillation, Soit l'échantillon n°2 :
on a prélevé pour la distillation un volume $V = 100$ cm³ de solution.

Le volume V_a de H₂SO₄ pour recueillir NH₄OH est de 10 cm³.
Le volume de soude (V_b) 0,1 N pour neutraliser l'excès de H₂SO₄ est de 9,57 cm³

Après distillation du Blanc le volume de soude V_c 0,1 N pour neutraliser les 10 cm³ de H₂SO₄ est de 9,98 cm³

Volume de H₂SO₄ ayant réagi avec NH₄OH

$$9,98 - 9,57 = 0,41 \text{ cm}^3$$

Masse en mg de N dans le prélèvement

$$1,4 \times 0,41 = 0,574 \text{ mg}$$

Concentration en litre

$$\frac{0,574 \times 1000}{100} = 5,74 \text{ mg}$$

3) Résultats

Au tableau 1, nous donnons l'ensemble des résultats. Nous avons comparé les valeurs obtenues en ionométrie avec et sans tampon à ceux de la distillation, méthode prise comme référence. Pour ce faire, nous avons réalisé un ajustement statistique par la méthode des moindres carrés.

L'équation numérique obtenue pour la relation, valeurs ionométriques sans tampon V_1 en fonction des valeurs D par distillation (figure 5) est la suivante:

$$V_1 = 0,87 D + 6$$

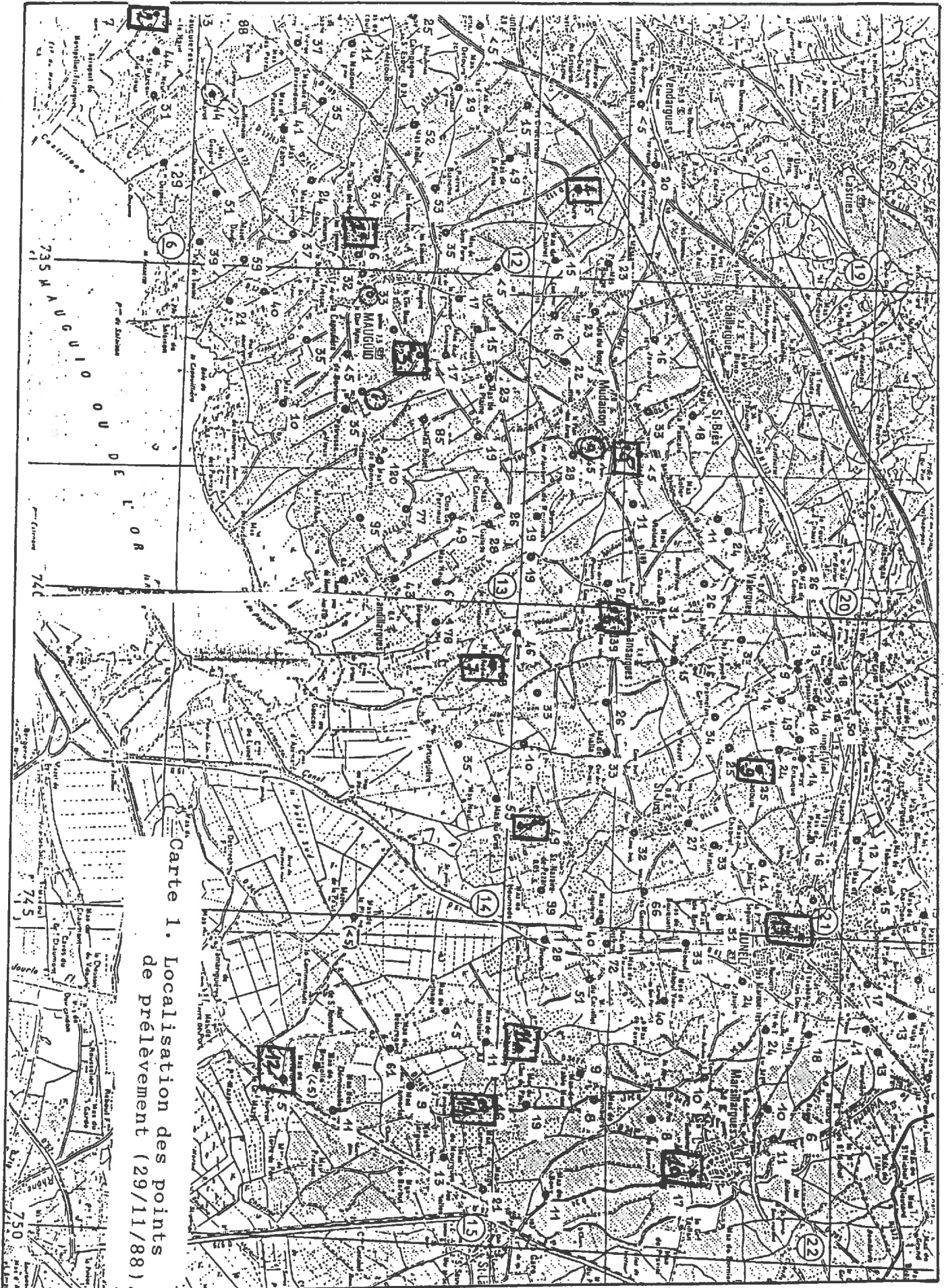
Précision des paramètres ajustés.

-Pente : $0,97 \pm 0,03$

t student observé de 11,2

-Ordonnée à l'origine : 6 ± 4

t student observé de 1,64



Carte 1. Localisation des points de prélèvement (29/11/88).

Figure 6. Les nitrates—Corrélation entre
deux méthodes distillation D et
ionométrie U2 (avec tampon). $\mu\text{g NO}_3^-/\text{cm}^3$

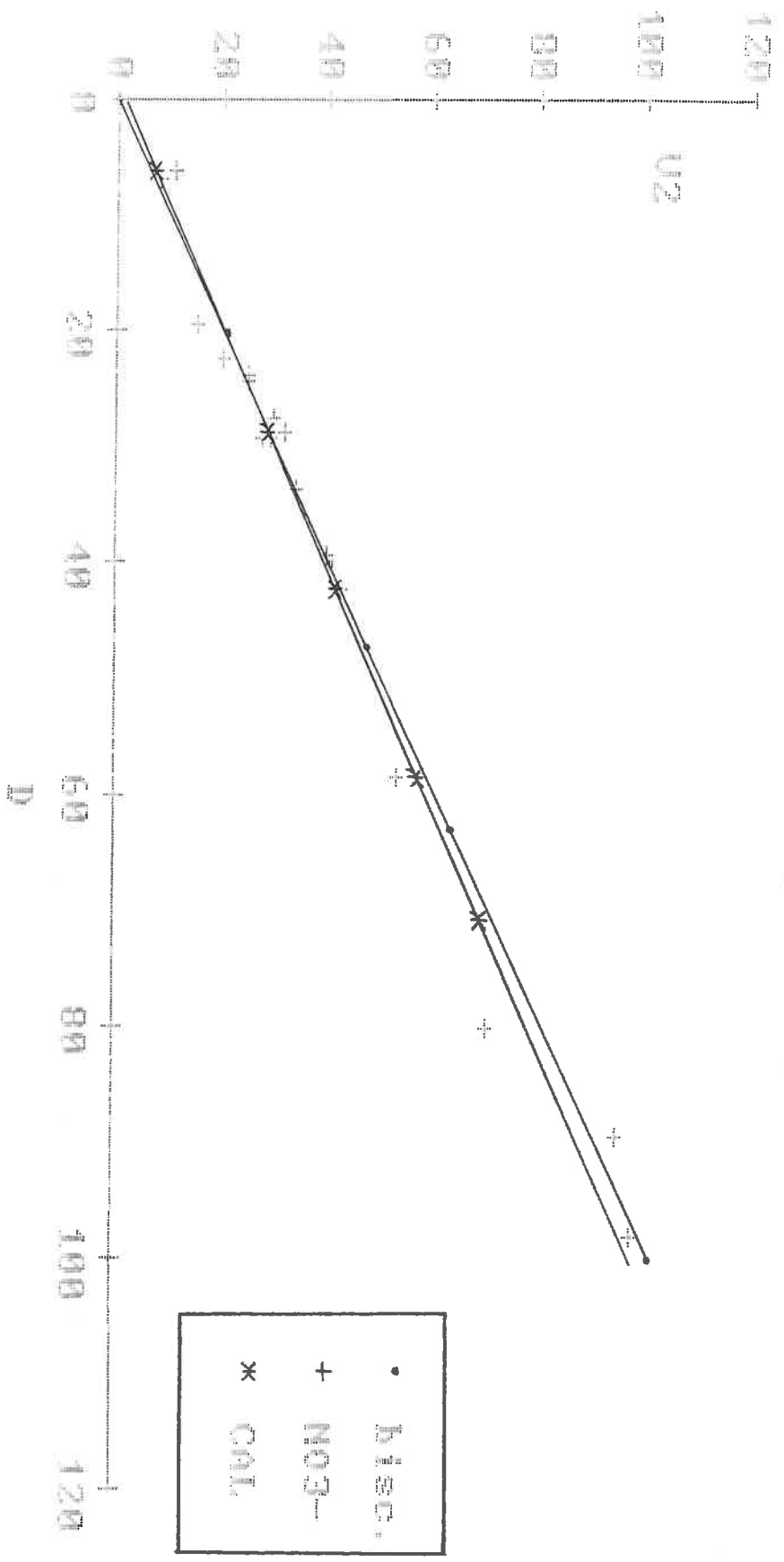


Figure 8. Localisation des nitrates en zone urbaine, (classes mg NO_3^-/l).

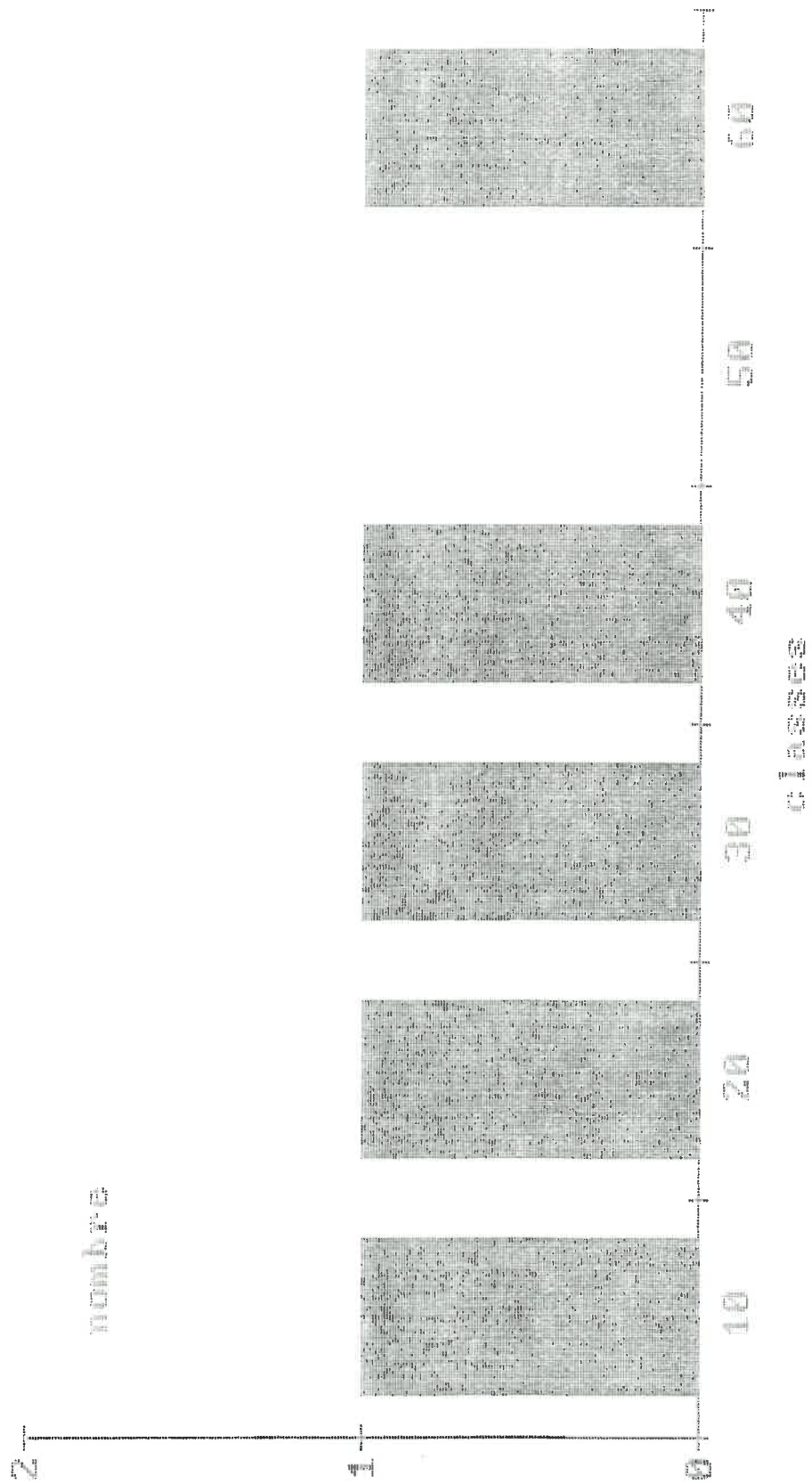
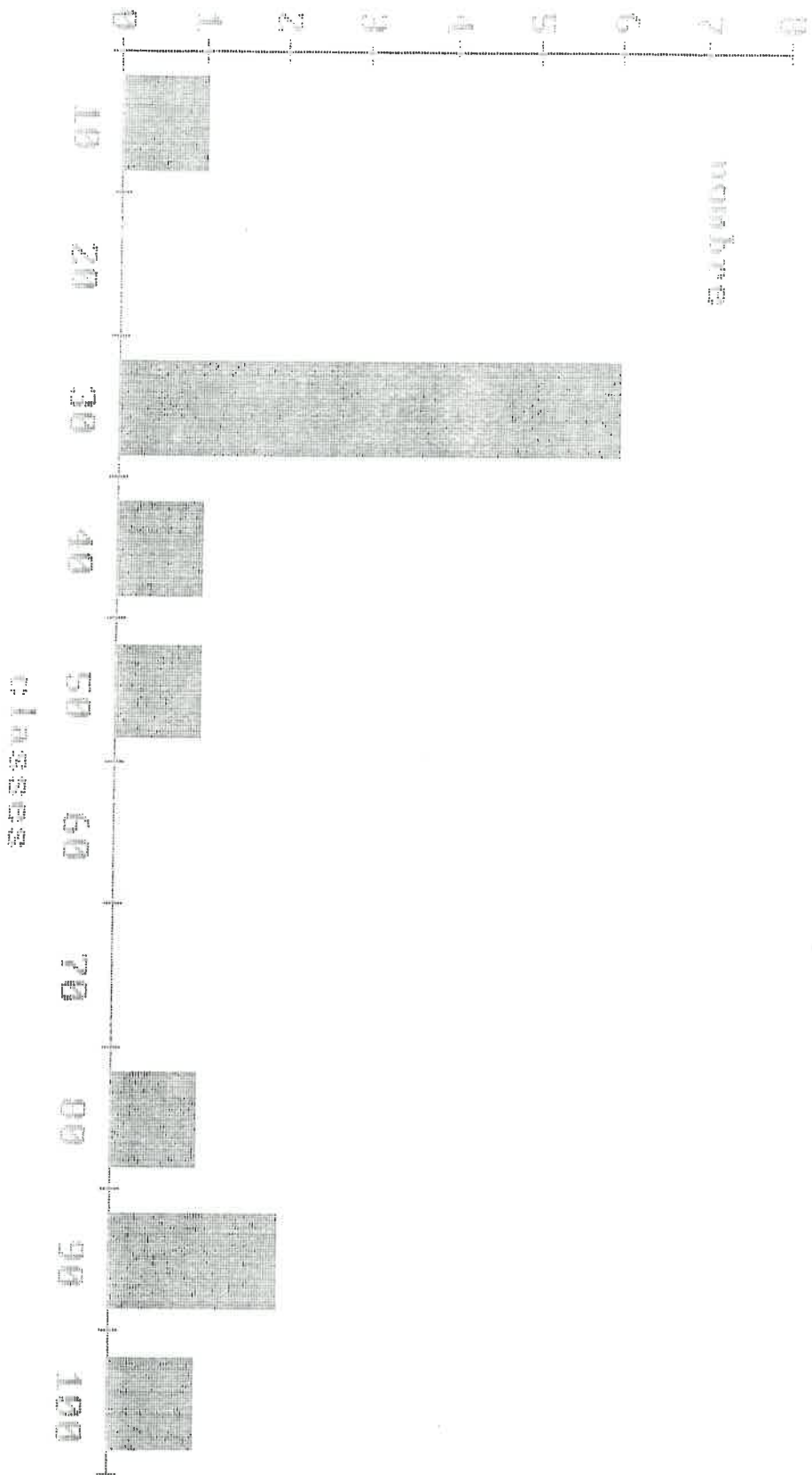


Figure 9. Localisation des nitrates en zone rurale, (classes mg NO₃-/l).



-Variance expliquée : 87,6%

Pour $n - 1 = 17$ degrés de liberté et une probabilité $P = 0,995$ le t student théorique est de 2,9.

Lorsque le t student observé est inférieur au t student théorique, le paramètre étudié n'est pas significatif. Dans notre étude, c'est le cas pour l'ordonné à l'origine.

La même étude statistique a été appliquée à la relation, valeur ionométrique avec tampon V_2 en fonction de la distillation D (figure 6). Nous avons pour la pente un t de student observé plus élevé que précédemment, l'ordonnée à l'origine n'est pas significative et une variance expliquée meilleure.

$$V_2 = 0,97 D + 0,3$$

Précision des paramètres ajustés.

- Pente : $0,97 \pm 0,03$
t student observé de 31,3
- Ordonnée à l'origine : $0,3 \pm 1,5$
t student observé de 0,2
- Variance expliquée : 98,7%

La pente n'est pas statiquement différente de 1. En conséquence, l'emploi de la solution tampon sera retenue lorsque les échantillons à mesurer présenteront les mêmes caractéristiques que les échantillons d'eau étudiés.

4) Localisation des teneurs en nitrate de la nappe.

Ces échantillons d'eau proviennent de différents prélèvements réalisés par l'U.S.T.L. dans la nappe villafranchienne de la plaine de Montpellier (carte 1). Nous avons donc fait une étude de la répartition des teneurs en nitrate, afin de déterminer les zones polluées, sachant qu'une eau est déclarée polluée lorsque la teneur en nitrate est égale ou supérieure à $50 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$. Les sites de prélèvement se répartissent en zone urbaine et zone rurale (tableau 1).

D'une façon générale les prélèvements en provenance de la zone urbaine sont convenables, la teneur en nitrate étant inférieure à la valeur maximale admissible. On note cependant une exception pour le forrage N°1 où la teneur en nitrate atteint $58,3 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$ (figure 8).

En zone rurale, les teneurs en nitrate sont plus élevées, sur 13 prélèvements, 4 sont supérieurs à la valeur maximale admissible, dont 2 avoisinent $100 \text{ mg de NO}_3^-/\text{l}$. Le diagramme de la figure 9 montre que la classe $20-30 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$ est la plus importante (au nombre de 6), alors que la figure représentant la zone urbaine n'indique pas la prédominance d'une classe.

II₂-) TENEUR EN NITRATE DU SOL.

1) Mode opératoire.

A un kilogramme de sol sec, nous avons ajouté 300 cm^3 d'une solution 10^{-2} N en NaNO_3 afin de porter à 30% l'humidité

Poids de sol humide g	$\mu\text{g NO}_3^-/\text{g sol sec}$
74,4560	463,7
75,9464	435,9
74,2368	462,8
49,7888	437,9
50,7024	466,3
51,3478	465,4
26,0702	445,1
23,9918	449,5
25,9205	452,6
9,7504	441,1
9,9761	441,1
10,6520	441,5
5,2518	435,8
5,0278	436,2
5,1222	446,4
1,2179	447,7
1,1332	453,9
1,0012	513,7

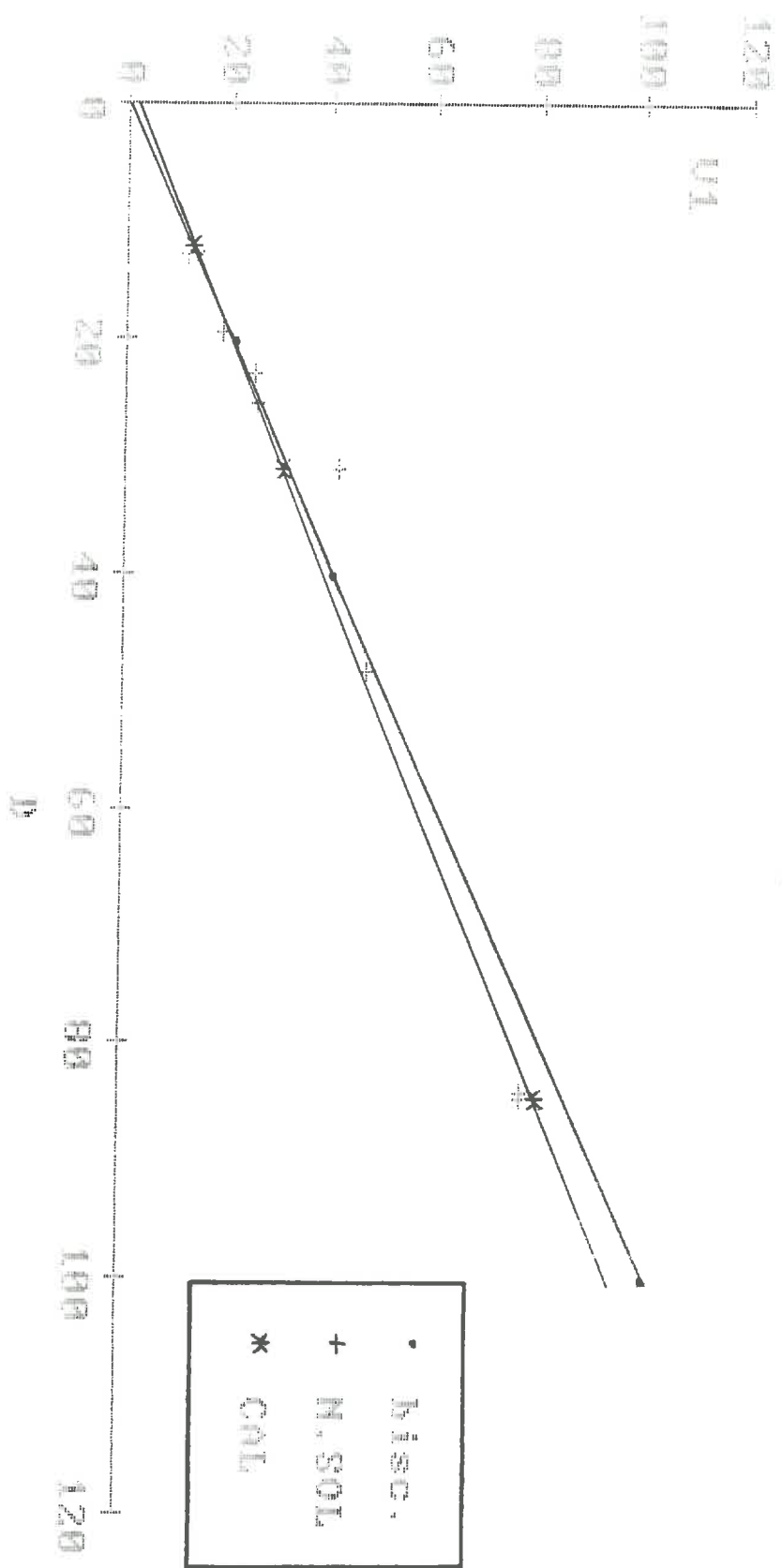
Humidité pondérale du sol $W_d = 35,8 \%$

Tableau 2. Nitrate du sol - Reproductibilité de la méthode

Masse de sol humide g	Wd %	distillation µg N/g sol	ionométrie sec
422,6	30,0	12,3	12,7
420,4	28,6	12,5	10,7
422,0	29,6	11,8	11,5
430,5	33,1	19,2	18,0
422,8	34,6	22,8	24,4
413,5	34,3	25,3	24,6
436,5	34,9	30,9	41,0
461,0	34,8	48,1	47,0
100,2	20,3	84,4	76,4
99,8	20,3	84,0	76,6

Tableau 3. Teneur en nitrate de différents sols.
Détermination à l'électrode spécifique et
par distillation.

Figure 7. Nitrate dans le
sol. Corrélation entre 2
méthodes, distillation D et ionochromie
U1. $\mu\text{g N-NO}_3^-/\text{g sol sec}$



pondérale de ce sol. Après extraction de l'ion nitrate (annexe1) de la solution du sol, nous en prélevons 20 cm³ auquel nous ajoutons 2 cm³ de solution tampon. Ce changement de volume de la solution tampon par rapport à l'étude précédente est du au fait que seul semble être présents les ions OH⁻. En conséquence, une baisse du pH de ces sols dont la valeur est voisine de 7,5 nous a conduit à fixer à 2 cm³ la quantité de solution tampon.

Pour faire une étude sur la reproductibilité de la méthode à l'électrode spécifique, nous avons effectué 18 extractions du sol précédemment préparé. Seul le volume d'extraction est constant et égal à 50 cm³, la masse de sol humide variant de 75 à 1 g (tableau 2).

2) Calcul de la teneur en nitrate (ionométrie)

$$\text{Masse d'eau : } \frac{\text{sol}_w W_w}{100} = P_{H_2O}$$

Sol_w : Masse de sol humide prélevé
W_w : Taux d'humidité rapporté au sol humide

$$\text{Masse de sol sec : } \text{Sol}_w - P_{H_2O} = \text{Sol}_d$$

$$\text{Volume réel d'extraction : } P_{H_2O} + 50 = V$$

Concentration de l'ion dans le volume réel d'extraction exprimée en µg NO₃⁻/cm³.

$$\text{Masse totale de NO}_3^- : \mu\text{g NO}_3^-/\text{cm}^3 \times V = M$$

$$\text{Masse de NO}_3^- \text{ en } \mu\text{g par gramme de sol sec : } \frac{M}{\text{Sol}_d}$$

$$\text{Masse de NO}_3^- \text{ en } \mu\text{g par cm}^3 \text{ de la solution du sol : } \frac{M}{P_{H_2O}}$$

3) Résultats.

reproductibilité

La valeur moyenne est de : 454±18 µg NO₃⁻/g de sol sec, avec un coefficient de variation de 4% .

validité de la ionométrie

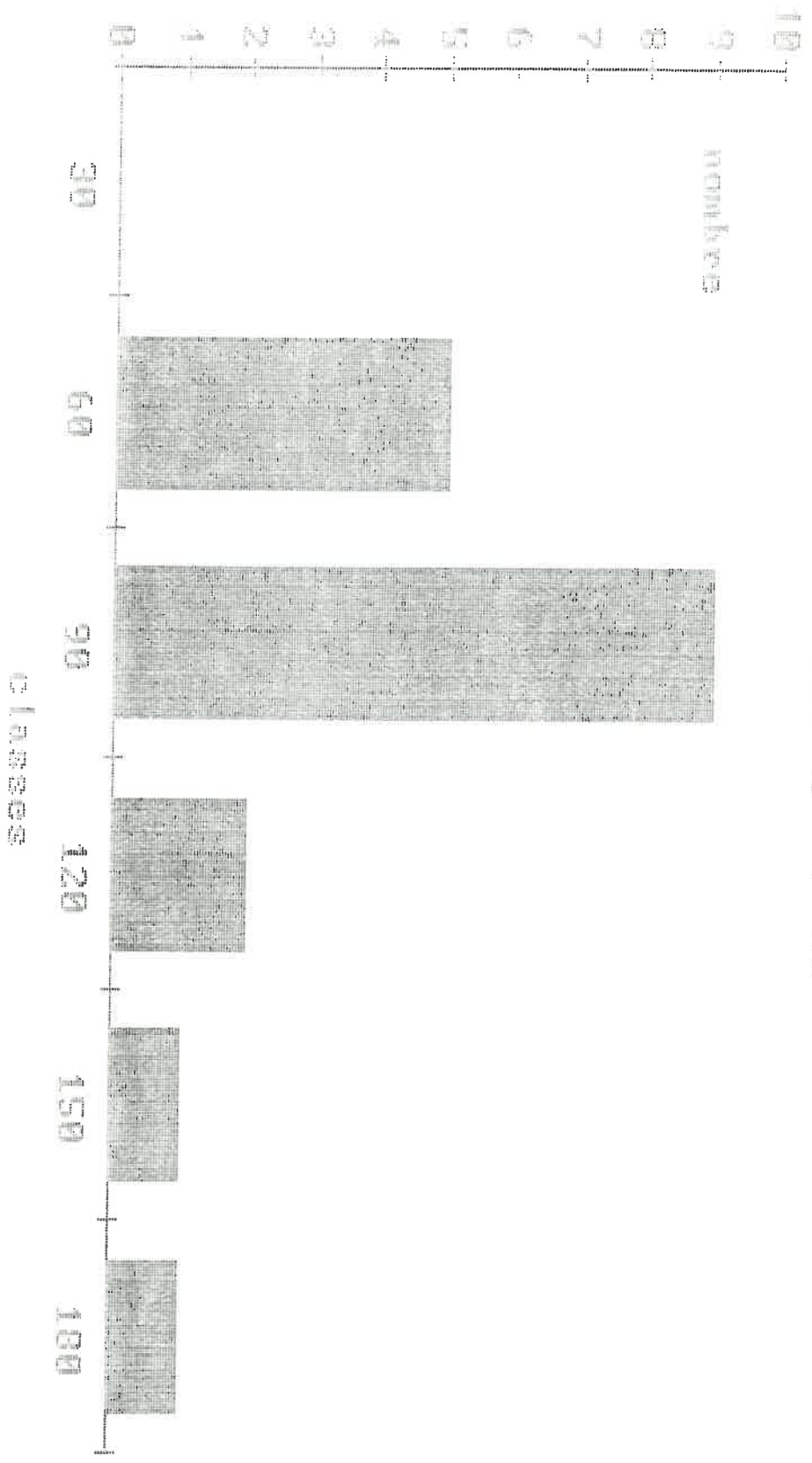
Comme pour les échantillons d'eau, nous avons testé la validité de l'emploi de la solution tampon. Pour ce faire nous avons mesuré la teneur en nitrate sur 10 échantillons de sols de provenance diverse, par distillation et à l'électrode spécifique (tableau 3). Nous avons comparé les valeurs obtenues à l'électrode spécifique V₁ à celles obtenues par distillation D (figure 7).

Comme dans le cas des prélèvements d'eau nous avons réalisé un ajustement statistique par la méthode des moindres carrés. L'équation numérique obtenue est la suivante :

N° échantillons	Chlorure mg/l
1	71,1
2	109,2
3	65,0
4	65,8
5	45,5
6	43,4
7	91,2
8	164,0
9	78,5
10	51,1
11	47,2
12	142,4
13	53,1
14	80,5
P2	80,2
P5	84,4
P9	84,0
P10	81,6

Tableau 4. Teneur en chlorure de l'aquifère.

Figure 10. Localisation des chlorures, (classes mg Cl-/l).



$$V1 = 0,93 D + 0,98$$

Précision des paramètres ajustés :

-Pente : $0,93 \pm 0,04$

t student observé 22,7

-Ordonnée à l'origine : 2 ± 1

t student observé 0,8

-Variance expliquée : 96,4 %

Pour $n - 1 = 9$ degrés de liberté et une probabilité $P = 0,995$, le t student théorique est de 3,2. En conséquence seule la pente est significative. De plus elle n'est pas statistiquement différente de 1 (annexe 4).

En conclusion, lors de la détermination des nitrates à l'électrode spécifique pour des sols présentant un pH élevé et/ou contenant des ions chlorures, on utilisera la solution tampon mis au point au cours de notre étude.

III-) DOSAGE DES CHLORURES A L'ELECTRODE SPECIFIQUE

Pour la détermination des chlorures à l'électrode spécifique, les principaux ions interférents sont les ions OH^- et pour s'en affranchir, nous acidifions le milieu en ramenant le pH à 4 par HNO_3 1 N. D'autres éléments interfèrent mais de façon moindre, ceux sont les ions Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$. Pour l'ajusteur de force ionique, le fabricant ORION (1986) conseille l'emploi d'une solution de NaNO_3 5 M à raison de 2 cm^3 pour 100 cm^3 de solution échantillon. Il indique également la possibilité d'utiliser des solutions de sel oxydant tels que : Cu^{2+} , Fe^{3+} .

III₁-) TENEUR EN CHLORURE DES EAUX DE L'AQUIFERE

La teneur en chlorure des 18 prélèvements a été déterminée par ionométrie à l'électrode spécifique chlorure. Compte tenu que le pH de ces échantillons varie de 7,5 à 8,0 nous avons dû acidifier le milieu et afin que nos solutions étalons et échantillons soient de même force ionique, nous avons utilisé une solution tampon dont la composition pour un litre de HNO_3 10^{-3} N est la suivante :

- CuSO_4 4,994 g

- $\text{AlSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 24\text{H}_2\text{O}$ 9,4878 g

1) Mode opératoire

A 20 cm^3 de solution étalon et échantillon, nous ajoutons 2 cm^3 de solution tampon et réalisons les mesures de différence de potentiel. L'ensemble des résultats est donné au tableau 4.

2) Résultats

Comme pour l'ion nitrate nous avons regardé la répartition des chlorures dans la nappe en fonction de la localisation des lieux de prélèvement (figure 10).

On remarque que :

Poids de sol humide g	Chlorure $\mu\text{g/g}$ sol sec
74,1921	307,8
75,5620	325,8
74,2661	332,3
51,0995	318,2
50,4383	317,5
49,8116	315,2
24,6561	316,7
23,8629	325,8
24,7760	321,3
10,5510	326,9
10,3257	317,0
10,9114	326,5
5,3270	337,7
5,0831	326,3
5,2551	334,2

Humidité du sol $W_d = 29,8 \%$

Tableau 5. Chlorure du sol-Reproductibilité de la méthode

-la médiane (73,3 mg Cl/l) est voisine de la moyenne (79,9 mg Cl/l).

-nous avons une répartition symétrique de la teneur en chlorure de part et d'autre de la médiane.

-la quantité maximale s'élève à 164 mg Cl/l.

La présence de cet ion pourrait être liée à la proximité des étangs salés. Il faut noter que le seuil de tolérance pour les plantes se situe aux environs 200 mg/l.

III₂-) TENEUR EN CHLORURE DU SOL

1) Mode opératoire.

Afin d'avoir un sol contenant une quantité de chlorure mesurable, nous avons apporté à un kilogramme de sol sec 300 cm³ d'une solution 10⁻³ N en NaCl. Après extraction de l'ion chlorure de la solution du sol (annexe 1) nous en prélevons 20 cm³ auquel nous ajoutons 2 cm³ de solution tampon.

Pour étudier la reproductibilité de la méthode, nous avons préparé une gamme de 15 extractions d'un même échantillon où seul le volume d'extraction reste constant et égal à 50 cm³ d'eau distillée (tableau 5).

La valeur moyenne en chlorure est égale à 323±8 µg/g sol sec. Le coefficient de variation est de 2,5 %.

IV-) DOSAGE DES IODURES A L'ELECTRODE SPECIFIQUE.

Comme pour les nitrates et les chlorures un certain nombre d'éléments interfèrent, il s'agit des ions Cl⁻, Br⁻, CN⁻, S₂⁻, S₂O₃²⁻. Quant à l'ajusteur de force ionique conseillé par le constructeur ORION (1987), il est le même que celui préconisé pour les chlorures (NaNO₃ 5 M). A 100 cm³ de solution échantillon on ajoute 2 cm³ de NaNO₃ 5 M.

IV₁-) DOSAGE DES IODURES DANS LE SOL.

1) Méthode des ajouts.

Ne disposant pas de sols où les iodures soient présents, nous avons cependant extrait les éléments solubles à l'eau d'un sol, afin que cette solution nous serve de matrice lors de l'emploi de la méthode des ajouts. Pour ce faire, nous avons mis dans un flacon 500 g de sol sec auquel nous avons ajouté 1000 cm³ d'eau distillée. Après une agitation mécanique d'une heure et décantation, nous avons filtré et récupéré la phase liquide. Par la suite nous avons prélevé 9 fois 40 cm³ de l'extrait de sol, ajouté une solution d'iodure 10⁻³ N (tableau 6) et complété à 50 cm³ par de l'eau distillée.

Aux solutions étalons et échantillons, nous avons ensuite ajouté l'ajusteur de force ionique (NaNO₃ 5 M) à raison de 1 cm³ pour 50 cm³ de solution.

Les résultats sont donnés au tableau 6. A partir de ces résultats, nous avons fait une étude comparative entre la valeur de l'ajout théorique en iodure et celui calculé après mesure à l'électrode spécifique. L'écart maximum à la valeur théorique est de 9,8 %. La relation liant les valeurs mesurées M aux valeurs théoriques T a pour équation :

N°	Ajout solution Iodure 10 ⁻³ N cm ³	mesuré µg I ⁻	Théorie µg I ⁻	Ecart à la valeur vraie
1	0	0,0	0,0	0,0
2	1	2,9	2,6	-0,3
3	2	5,3	5,2	-0,1
4	3	7,6	7,8	0,2
5	4	10,7	10,4	-0,3
6	5	13,3	13,1	-0,2
7	6	15,7	15,7	0,0
8	7	18,7	18,3	-0,4
9	8	20,9	20,9	0,0

Volume d'extrait de sol : 40 cm³
 Compléter à 50 cm³ par de l'eau distillée.

Tableau 6. Iodure du sol. Méthode des ajouts connus.

$M = 0,99 T - 0,06$
coefficient de corrélation de 99,9%.

La pente n'est pas statistiquement différente de 1 et l'ordonnée à l'origine n'est pas statistiquement différente de 0 (annexe 4). Ces résultats obtenus sont donc satisfaisants. Le dosage des iodures par ionométrie à l'électrode spécifique ne présente aucune difficulté pour les types de sols étudiés.

CONCLUSION

La méthode de dosage à l'électrode spécifique est une technique simple d'utilisation, qui permet de travailler sur un large domaine de concentration sans être tenu d'effectuer des dilutions des échantillons traités. Cependant les électrodes ne sont pas totalement spécifiques de l'élément pour lequel elles ont été conçues ce qui occasionne des interférences.

Lors de l'étude des nitrates dans des eaux et des extractions de sol, nous avons noté la présence d'éléments interférents, tel qu'un pH élevé et des chlorures. Nous nous sommes affranchis de ce problème par l'emploi d'une solution jouant, à la fois le rôle d'ajusteur de force ionique et de solution tampon pour gommer les interférences. La comparaison des résultats obtenus par ionométrie, à ceux de la distillation, a montré que la solution tampon retenue pour la ionométrie, dans le cas des échantillons traités, était appropriée.

Pour les chlorures le seul élément interférant, pour les échantillons retenus, le pH élevé. Nous avons remédié à cela en préparant l'ajusteur de force ionique dans une solution de HNO_3 10^{-3}N .

Les iodures, pour les sols étudiés ne présentent aucun problème d'interférence. Il est seulement nécessaire d'ajouter l'ajusteur de force ionique.

L'analyse de la localisation des teneurs en nitrate de la nappe Villafranchienne de la plaine de Montpellier a montré que les taux dépassant la valeur maximale admissible ($50 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$) en cet élément se trouvaient en zone rurale, cela étant lié aux pratiques culturales.

BIBLIOGRAPHIE

CIESIELSKI H., SOIGNET G., CATOIRE M., VANCAYZEELE P. - 1978.
Dosage colorimétrique des nitrates.
Analysis, vol.6, n°1, pp38-44.

de COCKBORNE A.M. - 1987. Electrode spécifique.
Note interne.

HADJIDEMETRIOU D.G. - 1982. Comparative study of the
determination of nitrates in calcareous by the ion selective
electrode, chromotropic acid and phenoldisulfuric acid
methods.
Analyst, vol.107, pp 25-29.

MAHENDRAPPA M.K. - 1968. Determination of nitrate nitrogen in
soil extracts using a specific ion activity electrode.
Soil Science, vol.108, n°2.

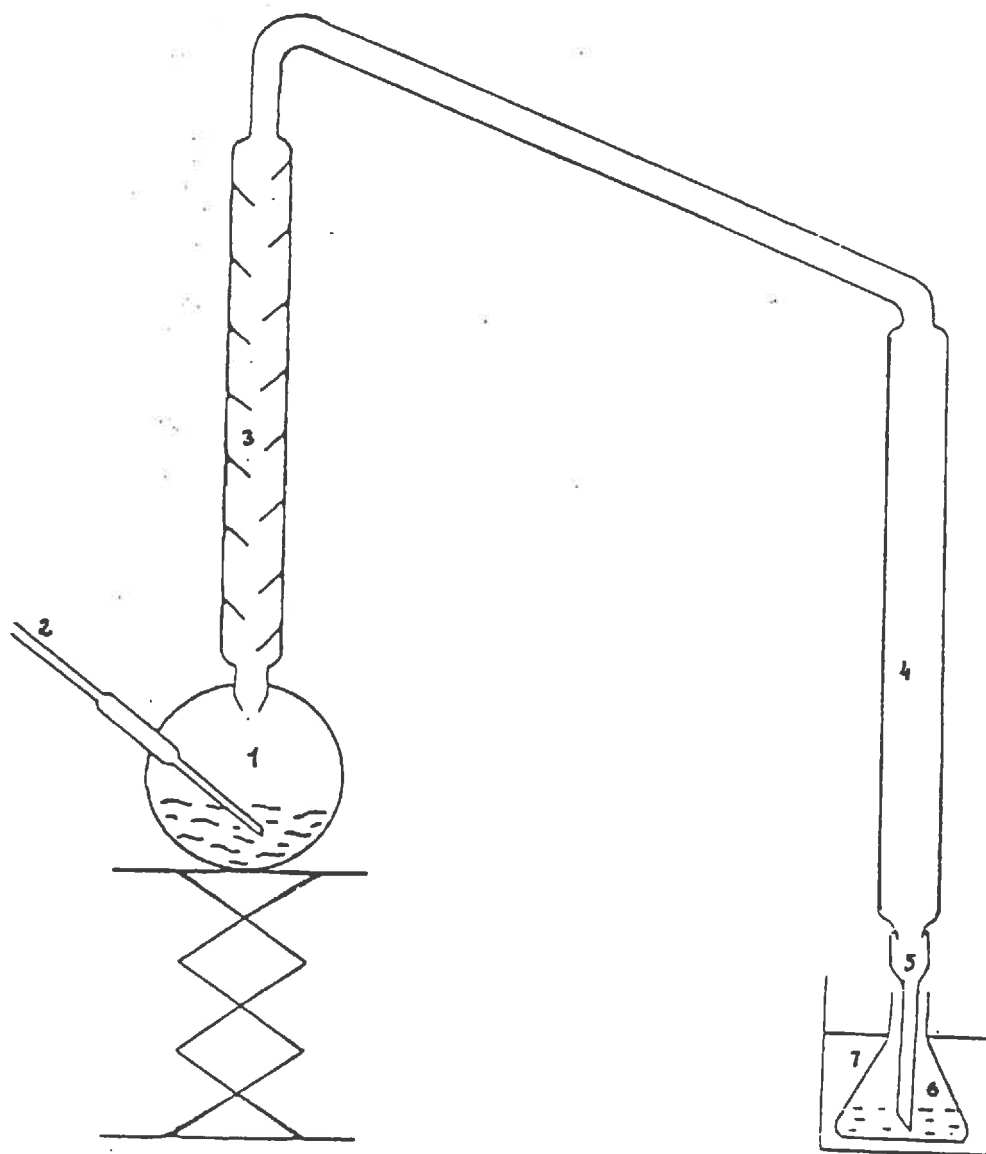
MAZOYER R. - 1972. L'ionométrie : Ses possibilités
d'application au dosage de l'azote nitrique et de l'azote
ammoniacal en agronomie.
Ann. Agro., 23(6), pp 673-684.

ORION - 1986. Electrode nitrate.
Instruction manuel.

ORION - 1986. Electrode chlorure.
Instruction manuel.

ORION - 1987. Electrode iodure.
Instruction manuel.

ANNEXES



rampe à distillation

- 1 - ballon de 1l contenant le résidu de minéralisation + de la soude
- 2 - arrivée de la vapeur
- 3 - colonne Vigreux
- 4 - réfrigérant à air

- 5 - allonge
- 6 - erlen de 250 contenant 10 cm^3 d' H_2SO_4 - H_2O distillée + 3 gouttes d'indicateur
- 7 - bécber rempli d'eau

ANNEXE 1.

DOSAGE DE L'AZOTE NITRIQUE DU SOL

I-) PRINCIPE

Un échantillon de sol fraîchement prélevé est mis en solution dans de l'eau distillée. Après une agitation d'environ une heure, nous séparons les deux phases (solide-liquide) par filtration.

II-) NITRATE DANS LE SOL

La détermination de l'azote nitrique se fait sur la phase liquide. Afin d'éviter une évolution des nitrates dans l'eau d'extraction, on ajoute un inhibiteur biologique (Chlorure mercurique à 1 g HgCl₂ par litre de solution). Le temps écoulé entre le prélèvement et la séparation des deux phases ne doit pas excéder six heures. Mais par la suite la phase liquide peut être conservée au maximum une semaine au réfrigérateur.

III-) DISTILLATION DE L'AZOTE NITRIQUE

La distillation se fait en présence de MgO calciné à 700°C et de réducteur. Lorsqu'il y a présence d'ammonium échangeable, l'extraction est faite par une solution de KCl N. (Argile NH₄ + KCl ----> Argile K + NH₄Cl) et la distillation se fait en deux étapes :

-1^{ère} Etape : La distillation en présence de MgO calciné à 700°C permet la libération de l'ammonium échangeable.



-2^{ème} Etape : La distillation en présence d'un réducteur permet la réduction de NO₃⁻ en NH₃.

**MODE OPERATOIRE**

Dans notre étude, l'extraction des Nitrates du sol s'est effectuée par de l'eau distillée, ce qui rend la quantité de NH₄⁺ négligeable.

Pour les eaux provenant de la nappe de la plaine de Montpellier on s'est assuré que NH₄⁺ était absent. En conséquence, nous avons procédé de la façon suivante :

Dans un ballon à distiller d'un litre, nous avons mis un volume V de solution et nous l'avons connecté à la colonne vigreux. Après ajout de 0,5 à 1 g de MgO et 0,1 à 0,2 g de réducteur par le col latéral, nous branchons très rapidement la vapeur d'eau.

Un bécher de 250 ml contenant 10 ml H₂SO₄ 0,1 N, 25 ml H₂O et quelques gouttes d'indicateur coloré, est connecté au

réfrigérant à air par une allonge. La distillation dure environ 45 mn et l'on recueille $\approx 200 \text{ cm}^3$ de distillat.

REACTIFS

- MgO calciné à 700°C
- Réducteur alliage DEWARDA (50% Cu, 45% Al, 5% Zn)
- H_2SO_4 0,1 N (Prolabo)
- NaOH 0,1 N (Prolabo)
- Indicateur coloré Tashiro : 0,2 g. de rouge de méthyle
0,2 g. de bleu de méthylène, dissous dans 100 ml
d'éthanol. Il est violet en milieu acide, passe au

vert

en milieu alcalin.

CALCUL

Lors de la distillation, NH_3 est entraîné par la vapeur d'eau et recueillis dans le bécher contenant H_2SO_4 .



2^{ème} étape : L'acide en excès est ensuite dosé en retour par de la soude. Soit la réaction suivante :



D'après les réactions mises en jeu :

0,5 mole H_2SO_4 réagit avec 1 mole NH_4OH

1 cm^3 H_2SO_4 0,1 N réagit avec 1 cm^3 NH_4OH 0,1 N
ou 1,4 mg. d'azote

De même, 1 cm^3 H_2SO_4 0,1 N réagit avec 1 cm^3 NaOH 0,1 N, lors du dosage en retour de H_2SO_4 par NaOH, le volume de NaOH nécessaire pour la neutralisation de H_2SO_4 correspond au volume de H_2SO_4 n'ayant pas réagit avec NaOH. Soit le volume V_2 H_2SO_4 qui a réagit avec NH_4OH .

$$V_2 = V_0 - V_1$$

avec V_0 : Volume initial H_2SO_4 (blanc déduit)

V_1 : Volume de NaOH nécessaire pour neutraliser H_2SO_4 .

La masse d'azote dans nos échantillons sera :

$$1,4 \text{ mg} \times V_2$$

ANNEXE 2

MESURE DE L'HUMIDITE PONDERALE D'UN SOL

I-) PRINCIPE

La mesure de l'humidité pondérale se fait par gravimétrie.

On tare le récipient T_0 , puis on le pèse avec le sol humide T_1 . Après séchage à l'étuve à 105°C durant 24 heures, on pèse le récipient contenant le sol sec T_2 .

II-) CALCUL

- Masse de sol humide : P_{s01w}

$$P_{s01w} = T_1 - T_0$$

- Masse de sol sec : P_{s01d}

$$P_{s01d} = T_2 - T_0$$

- Masse d'eau dans le sol : P_{H20}

$$P_{H20} = P_{s01w} - P_{s01d}$$

- Humidité pondérale par rapport au sol humide : W_w

$$W_w \% = \frac{P_{H20}}{P_{s01w}} \cdot 100$$

- Humidité pondérale par rapport au sol sec : W_d

$$W_d \% = \frac{P_{H20}}{P_{s01d}} \cdot 100$$

ANNEXE 3

METHODE D'EXTRACTION POUR LES IONS NO_3^- , CL^- et I^- DU SOL

Cette méthode est valable pour les ions NO_3^- , CL^- et I^- présents dans la solution du sol. On pèse une masse M de sol humide que l'on place dans un flacon en plastique à fermeture hermétique et on ajoute 50 ml H_2O distillée contenant dans le cas des nitrates un inhibiteur biologique (HgCl_2 à raison de 1 mg/l). Pour les iodures et les chlorures l'extraction peut être faite sur du sol sec. Après une agitation mécanique de 1 heure et décantation de la phase solide, on filtre pour séparer les deux phases. La mesure a lieu sur la phase liquide.

ANNEXE 4

Test de conformité de la droite dans l'hypothèse où le coefficient de régression n'est pas différent de 1.

$$\Sigma y^2 - \frac{1}{n} (\Sigma y)^2 = B$$

$$\Sigma x^2 - \frac{1}{n} (\Sigma x)^2 = C$$

$$\Sigma xy - \frac{1}{n} (\Sigma x \Sigma y) = A$$

$$t_{\text{observé}} = \frac{|C - B| \sqrt{n - 2}}{2 \sqrt{BC - A^2}}$$

Si $t_{\text{observé}}$ est inférieur au t student théorique, la pente de la droite n'est pas statistiquement différente de 1.